

**1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene,  
1,2,4-Triboracyclopentane  
und das erste isolierte  
Carben-Analogon des Bors**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Markus Unverzagt**

aus Marburg

Marburg/Lahn 1997

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 30.06.1997 angenommen.

Erstgutachter Prof. Dr. A. Berndt

Zweitgutachter Prof. Dr. H. Perst

Tag der mündlichen Prüfung am 16.07.1997

*Für meine Eltern,  
Großeltern  
und  
Claudia*



**Hinweis:**

Die Verbindungen in der vorliegenden Arbeit sind fortlaufend mit fettgedruckten arabischen Ziffern numeriert.

Hochgestellte arabische Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit.

Im Text und in den Abbildungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

Ar	=	Aryl
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
d	=	Tage
Dur	=	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
Et	=	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	=	Diethylether
h	=	Stunden
H	=	Hexan
HV	=	Hochvakuum
P	=	Pentan
<i>i</i> Pr	=	Isopropyl
LM	=	Lösungsmittel
Me	=	Methyl
Mes	=	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
min.	=	Minuten
NMR	=	Kernmagnetische Resonanz
P	=	Pentan
Ph	=	Phenyl
RT	=	Raumtemperatur
SF	=	NMR-Signale des Silikonschliffetts
Schmp.	=	Schmelzpunkt
Sdp.	=	Siedepunkt
T	=	Toluol
THF	=	Tetrahydrofuran
V	=	NMR-Signal einer Verunreinigung



<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene.....</b>	<b>17</b>
2.1	Problemstellung .....	17
2.2	Synthese des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens <b>3a</b> und Charakterisierung .....	19
2.3	Synthese des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens <b>3b</b> und NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	21
2.4	Kristallgewinnung und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens <b>3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol</b> .....	25
<b>3</b>	<b>Reaktionen der 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene 3a,b.....</b>	<b>31</b>
3.1	Problemstellungen.....	31
3.2	Umsetzungen des 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2-diborata-4- boracyclopentadiens <b>3a</b> .....	33
3.2.1	Reaktionen von <b>3a</b> mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl-difluorboran und Bis(trimethylsilyl)amino-difluorboran.....	33
3.2.2	Reaktion des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens <b>3a</b> mit Ethylaluminiumdichlorid .....	34
3.2.3	Synthese des 1,3-Diborolans <b>21</b> und Charakterisierung.....	35
3.2.4	Reaktionen des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens <b>3a</b> mit Säuren .....	41
3.2.5	Synthese der 4-Bis(trimethylsilylamio)-1,2,4- triboracyclopentane <b>cis-, trans-5a</b> und Charakterisierung .....	43
3.3	Umsetzungen des 4-Methoxy-1,2-diborata-4- boracyclopentadiens <b>3b</b> .....	48
3.3.1	Reaktionen des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens <b>3b</b> mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl-difluorboran .....	48
3.3.2	Reaktionen des 4-Methoxy-1,2-Diborata-4- boracyclopentadiens <b>3b</b> mit Trimethylchlorstannan und Cy- clopentadien .....	49
3.3.3	Synthese des 1-Borata-3,5-diboracyclopentens <b>25b</b> und NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	51

3.3.4	Synthese des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans <b>5b</b> und NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	59
<b>4</b>	<b>Umsetzungen der 1,2,4-Triboracyclopentane 5a,b.....</b>	<b>63</b>
4.1	Reaktionen der 4-Bis(trimethylsilylamino)-1,2,4-triboracyclopentane <i>cis</i> - und <i>trans</i> - <b>5a</b> mit Methanol und Bortrichlorid.....	63
4.2	Reaktionen des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans <i>cis</i> - <b>5b</b> .....	64
4.2.1	Thermische Isomerisierung des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans <b>5b</b> zum H-verbrückten Diboriran <b>30b</b> und Charakterisierung .....	64
4.2.2	Reaktion des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans <b>5b</b> mit Methyllithium .....	66
4.3	Synthese des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans <b>5c</b> ; Ergebnisse und Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von <b>5c</b> .....	67
4.4	Reaktionen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans <b>5c</b> .....	76
4.4.1	Synthese des H-verbrückten Diborirans <b>30c</b> durch thermische Isomerisierung von <b>5c</b> .....	76
4.4.2	Reaktionen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans <b>5c</b> mit Methyllierungs-Agentien.....	77
4.4.3	Synthese des 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentans <b>5d</b> und NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	78
4.4.4	Synthese des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans <b>5f</b> und NMR-spektroskopische Charakterisierung.....	81
4.4.5	Synthese des H-verbrückten Diborirans <b>30f</b> und NMR-spektroskopische Charakterisierung.....	84
4.5	Vergleich der NMR-Daten der neuen H-verbrückten Diborirane <b>30b,c,f</b> .....	86
4.6	Vergleich der NMR-Daten der 1,2,4-Triboracyclopentane <b>5a</b> bis <b>5f</b> mit denen für die berechneten <b>5u,cu</b> .....	87
<b>5</b>	<b>Carben-Analoge des Bors: Borenate.....</b>	<b>90</b>
5.1	Problemstellung .....	90
5.2	Darstellung des Borenats <b>7a</b> durch Reduktion des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans <b>5c</b> mit Lithium in THF und Charakterisierung .....	92



5.3	Kristallstruktur des Borenats <b>7a</b> -Li <sup>+</sup> ·3THF·Et <sub>2</sub> O .....	104
<b>6</b>	<b>Reaktionen des Borenat-Ions 7a</b> .....	<b>110</b>
6.1	Problemstellung .....	110
6.2	Versuche zur Umsetzung von <b>7a</b> mit Lithium- bis(trimethylsilyl)amid und Lithiumdimethylamid .....	111
6.3	Synthese des Bishomotriboriran-Dianions <b>6g</b> und seine Cha- rakterisierung .....	112
6.3.1	Reaktion von <b>7a</b> mit Methylolithium und <i>tert</i> -Butyllithium.....	117
6.3.2	Synthese des 4-Methyl-1,2,4-triboracyclopentans <b>5d</b> durch Umsetzung des Borenats <b>7a</b> mit Methylodid.....	118
<b>7</b>	<b>Reduktion von 1,2,4-Triboracyclopentanen</b> .....	<b>120</b>
7.1	Problemstellung .....	120
7.2	Reduktionen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans <b>5c</b> mit Natrium/Kalium-Legierung in Toluol .....	120
7.3	Reaktion des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans <b>5f</b> mit Lithium- naphthalinid .....	122
7.4	Reduktionen der 1,2,4-Triboracyclopentane <b>5a,b</b> mit Natri- um/Kalium-Legierung.....	123
7.5	Reaktion des 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentans <b>5e</b> mit Lithiumnaphthalinid.....	124
<b>8</b>	<b>Kristallstrukturen neuer 1,5-Dicarbapentaborane(5)</b> .....	<b>126</b>
8.1	Problemstellung .....	126
8.2	Kristallstrukturen des Aminodicabapentaborans <b>1b</b> und des Methoxydicarbapentaborans <b>1c</b> ; Ergebnisse und Diskussion .....	127
<b>9</b>	<b>Darstellung Bor-verbrückter Diborirane</b> .....	<b>131</b>
9.1	Problemstellung .....	131
9.2	Optimierung der Darstellung des Borataallen-Monoanions <b>53b</b> .....	133
9.3	Optimierung der Darstellung des Lithium-diboriranids <b>45b</b> .....	136
9.4	Umsetzung des Lithium-diboriranids <b>4b</b> mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- phenyldifluorboran.....	136

<b>10</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>141</b>
<b>11</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>145</b>
11.1	Angabe zu den benutzten Geräten.....	145
11.2	Darstellungsmethoden.....	145
11.3	Darstellung der 1,2-Diborata-4-boracaclopentadiene <b>3a</b> und <b>3b</b> .....	145
11.3.1	Synthese des 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2-diborata-4-boracyclopentadiens <b>3a</b> .....	145
11.3.2	Synthese des 4-Methoxy-1,2-diborata-4-boracyclopentadiens <b>3b</b> .....	147
11.4	Reaktionen der 1,2-Diborata-4-bora-cyclopentadiene <b>3a,b</b> .....	148
11.4.1	Umsetzung von <b>3a</b> mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyldifluorboran und Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran .....	148
11.4.2	Umsetzung von <b>3a</b> mit Ethylaluminiumdichlorid .....	149
11.4.3	Synthese des 1,3-Diborolans <b>21</b> .....	150
11.4.4	Reaktion von <b>3a</b> mit Cyclopentadien.....	152
11.4.5	Darstellung und Titration etherischer HCl-Lösungen .....	153
11.4.6	Synthese der 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triboracyclopentane <i>cis</i> - und <i>trans</i> - <b>5a</b> .....	153
11.4.7	Umsetzung von <b>3b</b> mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyldifluorboran.....	156
11.4.8	Umsetzung von <b>3b</b> mit Trimethylchlorstannan.....	157
11.4.9	Umsetzungen von <b>3b</b> mit 2 Äquivalenten Cyclopentadien .....	157
11.4.10	Synthese des Monoanions <b>25b</b> .....	158
11.4.11	Synthese des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans <b>5b</b> .....	160
11.5	Reaktionen der 1,2,4-Triboracyclopentane <b>5a,b</b> .....	162
11.5.1	Umsetzung eines Isomerengemischs von <i>cis</i> - und <i>trans</i> - <b>5a</b> mit Bortrichlorid.....	162
11.5.2	Umsetzung eines Isomerengemischs aus <i>cis</i> - und <i>trans</i> - <b>5a</b> mit Methanol in Gegenwart etherischer HCl.....	163
11.5.3	Thermische Isomerisierung von <b>5b</b> zum H-verbrückten Diboriran <b>30b</b> .....	164
11.5.4	Reaktion des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans <b>5b</b> mit Methyllithium.....	164

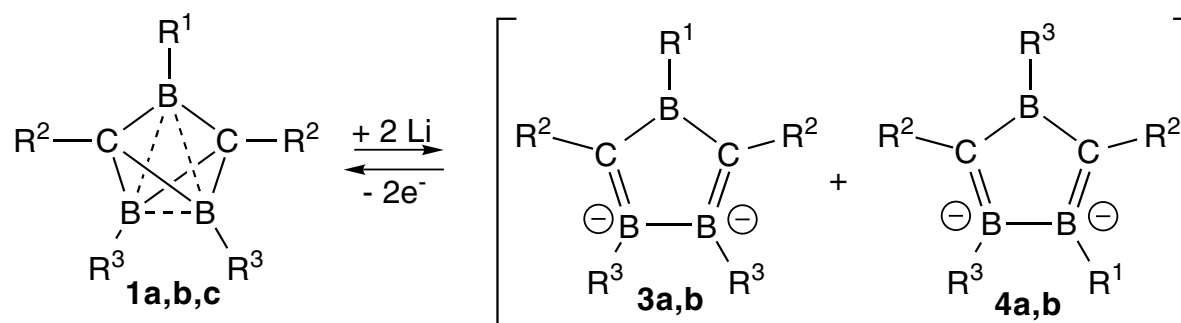
11.5.5	Darstellung des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans <b>5c</b> .....	165
11.5.6	Thermische Isomerisierung von <b>5c</b> zum H-verbrückten Dibori- ran <b>30c</b> .....	167
11.5.7	Versuche zur Umsetzung des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopenten- tans <b>5c</b> mit Dimethylzink, Methyllithium, Tetramethylstannan und Trimethylaluminium .....	167
11.5.8	Synthese des 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentans <b>5d</b> .....	169
11.5.9	Synthese des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans <b>5f</b> .....	170
11.5.10	Thermische Isomerisierung von <b>5f</b> zum H-verbrückten Dibori- ran <b>30f</b> .....	171
11.6	Darstellung des Borenats <b>7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O</b> .....	172
11.7	Reaktionen des Borenats <b>7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O</b> .....	175
11.7.1	Reaktionen von <b>7a</b> mit Methyljodid.....	175
11.7.2	Versuche zur Umsetzung von <b>7a-Li<sup>+</sup>·4THF</b> mit Lithiumdime- thylamid.....	176
11.7.3	Versuche zur Umsetzung von <b>7a-Li<sup>+</sup>·4THF</b> mit Lithium- bis(trimethylsilyl)amid.....	176
11.7.4	Synthese des Bishomotriborirans <b>6c-2Li<sup>+</sup>·4THF·Et<sub>2</sub>O</b> .....	176
11.7.5	Reaktion von <b>7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O</b> mit Methyllithium.....	178
11.7.6	Reaktion von <b>7a-Li<sup>+</sup>·4THF</b> mit <i>tert</i> -Butyllithium.....	178
11.7.7	Reaktion des Borenats <b>7a-Li<sup>+</sup>·4THF</b> mit Duryllithium.....	179
11.7.8	Reaktion des Chloro-triboracyclopentans <b>5c</b> mit Natri- um/Kalium-Legierung in Toluol und in Deutero-Benzol.....	179
11.7.9	Umsetzung des Dimethylamino-triboracyclopentans <b>5f</b> mit Lithiumnaphthalinid in THF .....	180
11.7.10	Reaktionen des Bis(trimethylsilyl)amino-triboracyclopentans <b>5a</b> mit Lithium und mit Natrium/Kalium-Legierung.....	181
11.7.11	Reaktionen des Duryl-triboracyclopentans <b>5f</b> mit Lithium, Lithiumnaphthalinid und mit Natrium/Kalium-Legierung.....	183
11.7.12	Umsetzung des Methoxy-triboracyclopentans <b>5b</b> mit Natri- um/Kalium-Legierung.....	184
11.8	Reaktionen des Lithium-diboriranids <b>45b</b> .....	184
11.8.1	Optimierung der Darstellung des Borataalkin-Monoanions <b>53b</b> .....	184

---

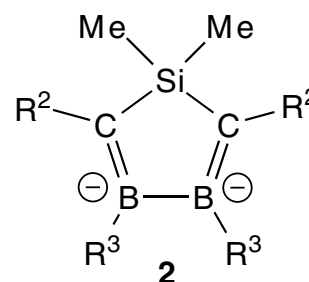
11.8.2	Präparation von Lithium-Staub .....	185
11.8.3	Optimierung der Darstellung des Lithium-diboriranids <b>45b</b> .....	185
11.8.4	Reaktion des Lithium-diboriranids <b>45b</b> mit 3,5-Di- <i>tert</i> - butylphenyldifluorboran.....	186
<b>12</b>	<b>Daten der Röntgenstrukturanalysen .....</b>	<b>189</b>
12.1	Daten der Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Diborata-4- boracyclopentadiens <b>3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol</b> .....	189
12.2	Daten der Röntgenstrukturanalyse des Borenats <b>7a- Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O</b> .....	192
12.3	Daten der Röntgenstrukturanalyse des Chloro- triboracyclopentans <b>5c</b> .....	196
<b>13</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>200</b>
<b>14</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>203</b>

## 1 Einleitung

Erste Versuche von R. Müller,<sup>[1]</sup> das Carboran **1a** mit Lithium zu reduzieren, führten zu Produktgemischen. Bei der Reduktion der Amino- und Methoxycarborane **1b** und **1c** mit Lithium entstehen Gemische von je zwei Substanzen, denen wir aufgrund der Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebungen zu denen von **2**<sup>[2]</sup> die Konstitutionen **3a** und **4a**, bzw. **3b** und **4b** zugeordnet haben.<sup>[3]</sup>

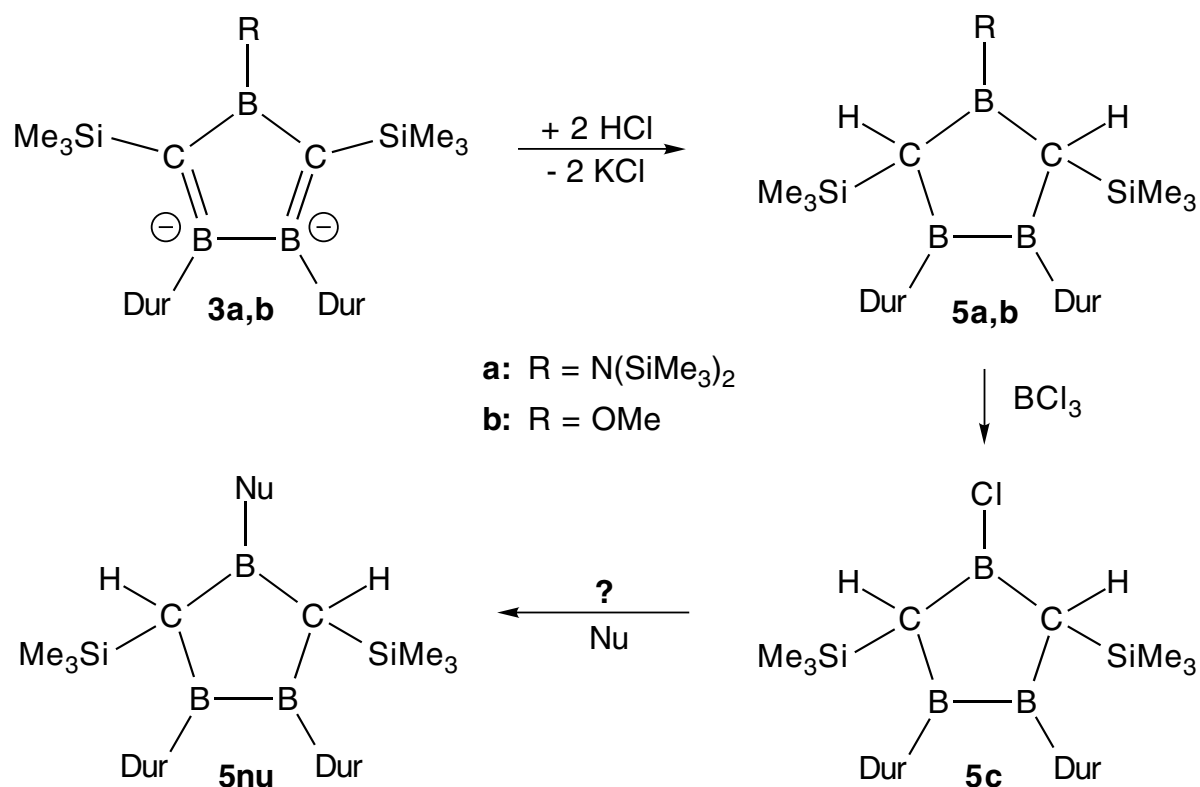


- 1a:**  $R^1 = R^3 = \text{Mes}$ ,  $R^2 = \text{SiMe}_3$   
**1b, 3a, 4a:**  $R^1 = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $R^2 = \text{SiMe}_3$ ,  $R^3 = \text{Dur}$   
**1c, 3b, 4b:**  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $R^2 = \text{SiMe}_3$ ,  $R^3 = \text{Dur}$   
**2:**  $R^2 = \text{SiMe}_3$ ,  $R^3 = \text{Mes}$

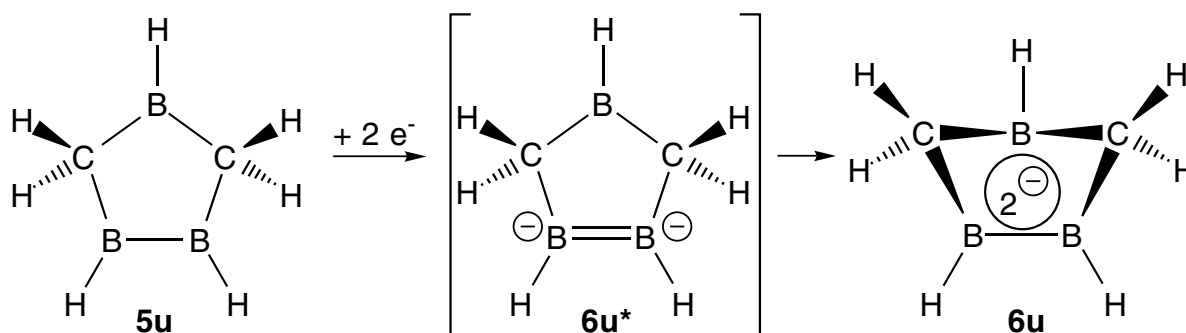


Ein Ziel dieser Dissertation war, die Konstitution der Produkte der Reduktion von *closo*-Dicarbapentaboranen(5) eindeutig zu klären.

Durch Protonierung der Dianionen **3a,b** könnten die ersten 1,2,4-Triboracyclopentane **5a,b** (siehe Schema auf Seite 14) entstehen, deren Amino- bzw. Methoxygruppen sich gegen andere Substituenten austauschen lassen sollten.

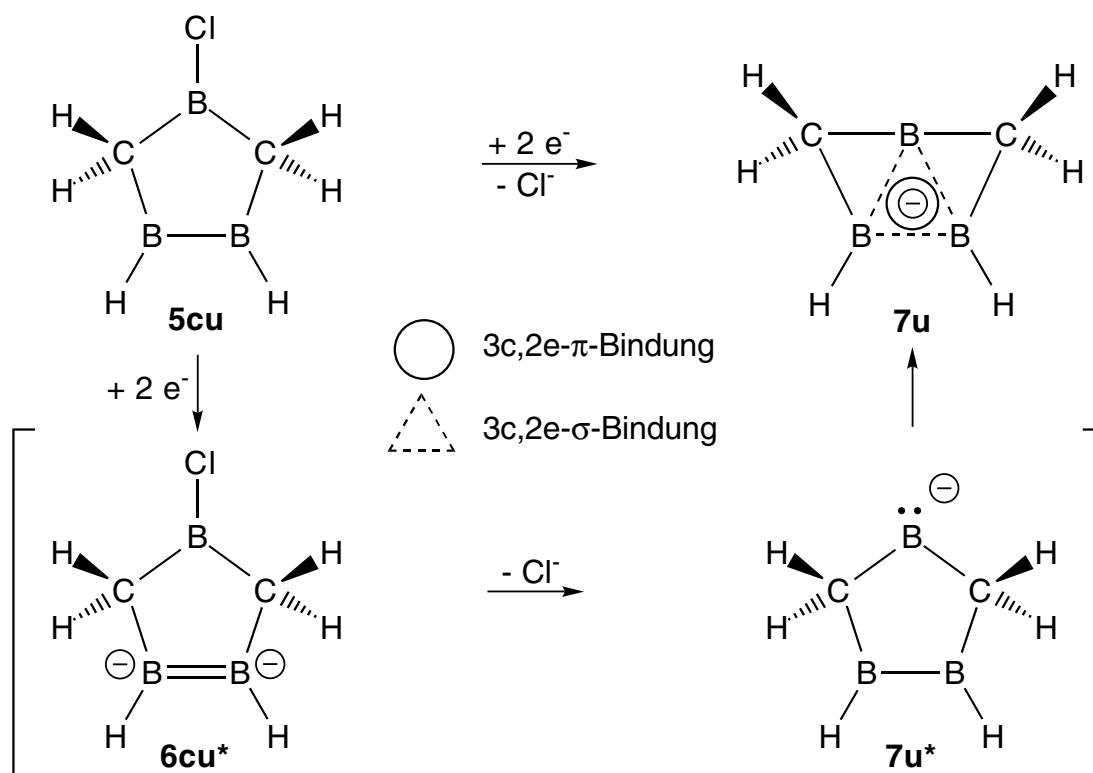


Die 1,2,4-Triboracyclopentane **5a,b** sollen zu den ersten Dianionen **6** reduziert werden, in denen zwei Elektronen cyclisch über drei Boratome delokalisiert sind. Nach MP2/6-31G\*-Rechnungen von M. Hofmann und G. Subramanian aus dem Arbeitskreis Schleyer in Erlangen hat das Dianion von **5u** die bishomoaromatische Struktur **6u** mit einer 3c,2e- $\pi$ -Bindung zwischen den drei Boratomen. **6u** ist um 53.1 kcal/mol energieärmer als das klassische **6u\*** mit einer Bor-Bor-Doppelbindung.



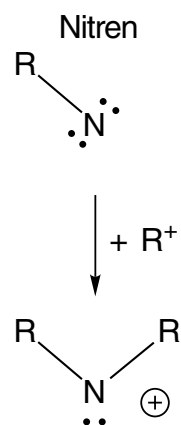
Die Reduktion des Chlorotriboracyclopentans **5cu** (siehe Schema Seite 15) führt nach Rechnungen von M. Hofmann und G. Subramanian nicht zum Dianion **6cu\***, sondern unter spontaner Abspaltung eines Chlorid-Ions zum Monoanion **7u**.<sup>[4]</sup> **7u** ist in der verzerrten Struktur 90 kcal/mol energieärmer als in der klassischen Form

**7u\***. Diese Stabilisierung ist – wie NBO-Analysen zeigen – auf die Ausbildung einer  $3c,2e-\sigma$ - und einer  $3c,2e-\pi$ -Bindung zwischen den drei Boratomen zurückzuführen, die hier durch einen Kreis ( $3c,2e-\pi$ -Bindung) und durch ein gestrichelt gezeichnetes Dreieck ( $3c,2e-\sigma$ -Bindung) repräsentiert werden.

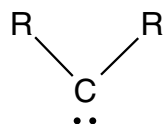


Carbene **8**<sup>[5]</sup> (siehe Schema Seite 16) und deren Stickstoffanalogue, die Nitrenium Ionen **9**,<sup>[6]</sup> sind durch Kristallstrukturen charakterisiert. Carben-Analogue des Bors, die Borenat Ionen **10**, wurden dagegen bisher nur in der Gasphase beobachtet<sup>[7]</sup> und theoretisch behandelt.<sup>[7, 8]</sup>

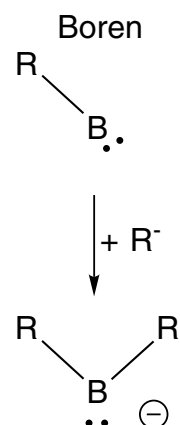
Den Namen “Borenat Ion” für Carben-Analogue des Bors schlagen wir in Analogie zu “Nitrenium Ion” für die Carben-Analogen des Stickstoffs vor: ein Nitren  $N-R$  wird durch Addition eines Kations  $R^+$  zu einem Nitrenium Ion  $R_2N^+$ , ein Boren  $B-R$  durch Addition eines Anions  $R^-$  zu einem Borenat Ion  $BR_2^-$ .



**9**  
Nitrenium-Ion

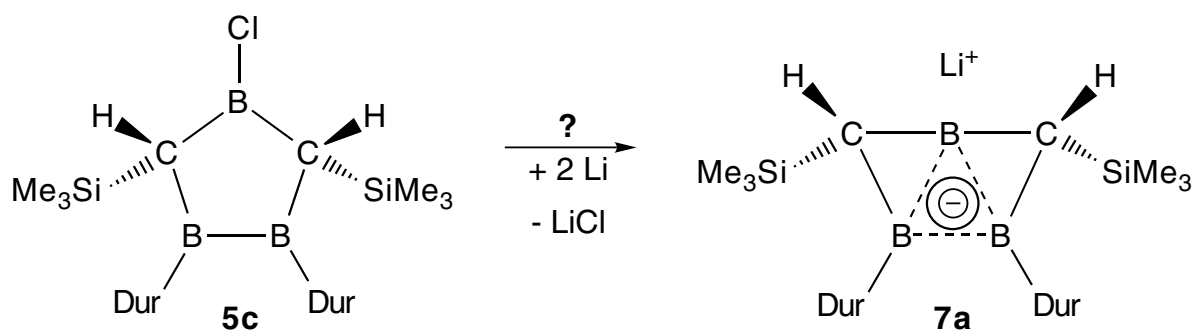


**8**  
Carben



**10**  
Borenat

Das 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentan **5c** könnte ein Edukt zur Darstellung des ersten Borenats **7a** sein.

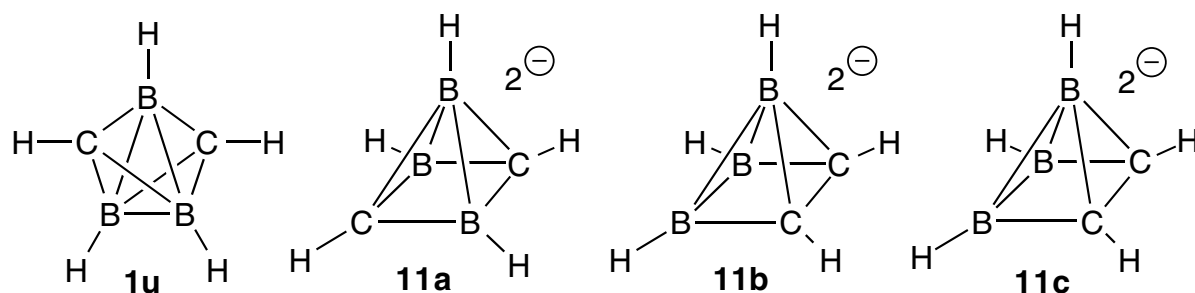




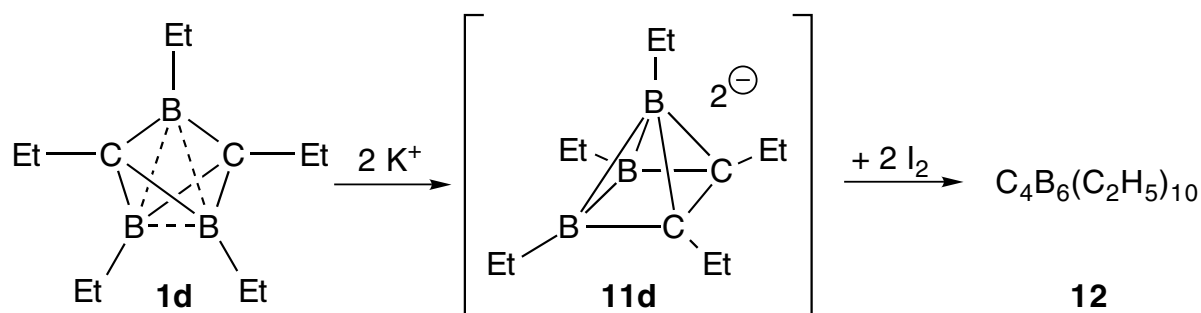
## 2 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene

### 2.1 Problemstellung

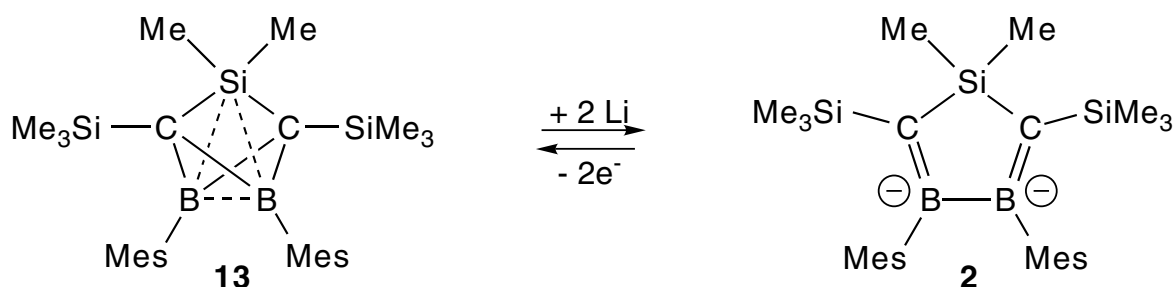
Den Reduktionsprodukten des *closo*-Dicarbapentaborans(5) **1u** wurde aufgrund von EHMO-Rechnungen die Konstitution der tetragonalen Pyramiden **11a-11c** zugeordnet.<sup>[9]</sup> Eine derartige Strukturänderung ist beim Übergang von *closo*- zu *nido*-Verbindungen mit  $2n + 2$  bzw.  $2n + 4$  Gerüstelektronen zu erwarten.<sup>[10]</sup>



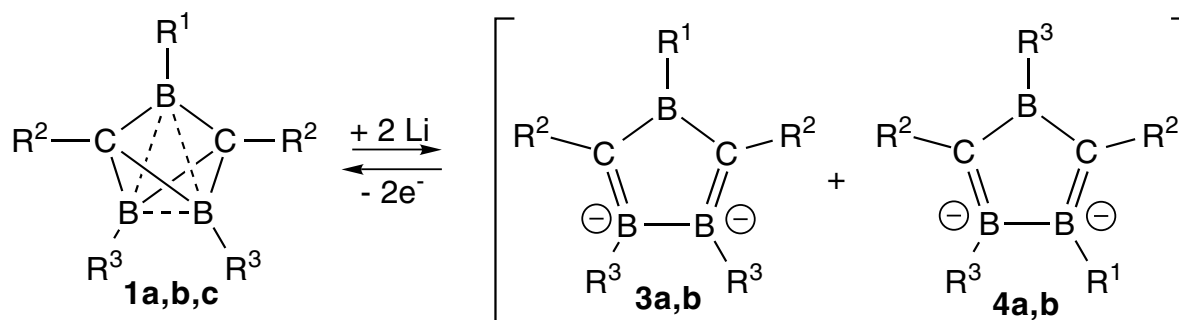
Köster et. al. erhielten bei der Reaktion des Pentaethyldicarbapentaborans(5) **1d** mit Kalium ein Produkt, dem sie wegen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von -14 und -37 ppm die Konstitution des *nido*-Dicarbapentaborans **11d** zuordneten. Umsetzung des Reduktionsprodukts mit Iod führte zum Dimer **12**.<sup>[11]</sup>



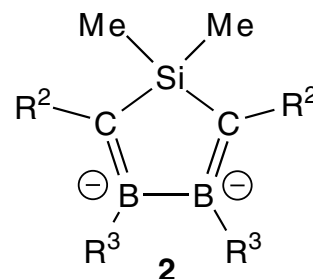
Siladicarbapentaborane haben eine ähnliche elektronische Struktur wie Dicarbapentaborane(5).<sup>[12]</sup> C. Wiezorek erhielt bei der Reduktion des Siladicarbapentaborans **13** mit Lithium keine tetragonalen Pyramiden (Schema siehe Seite 18) sondern den Fünfring **2**,<sup>[2]</sup> dessen Konstitution durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.<sup>[13]</sup> Oxidation von **2** führt nicht zu Dimerisierung, sondern zurück zum Siladicarbapentaboran **13**.



Erste Versuche von R. Müller,<sup>[1]</sup> das Carboran **1a** mit Lithium zu reduzieren, führten zu Produktgemischen. Eigene Umsetzungen des Amino- und Methoxycarborans **1b** und **1c** mit Lithium ergaben Gemische von je zwei Substanzen, denen wir aufgrund der Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebungen zu denen von **2** die Konstitutionen **3a** und **4a**, bzw. **3b** und **4b** zuordneten.<sup>[3]</sup>



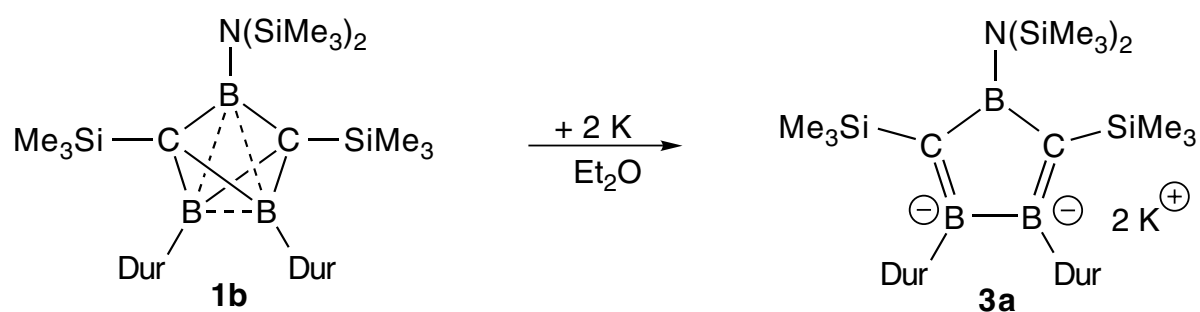
- 1a:**  $R^1 = R^3 = \text{Mes}, R^2 = \text{SiMe}_3$   
**1b, 3a, 4a:**  $R^1 = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, R^2 = \text{SiMe}_3, R^3 = \text{Dur}$   
**1c, 3b, 4b:**  $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{SiMe}_3, R^3 = \text{Dur}$   
**2:**  $R^2 = \text{SiMe}_3, R^3 = \text{Mes}$



Hier sollte versucht werden, durch Variation des Metalls und der Lösungsmittel nur eines der beiden Reduktionsprodukte zu erhalten. Durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** oder **3b** sollte eindeutig geklärt werden, ob die Reduktion von *closo*-Dicarbapentaboranen(5) zu tetragonalen Pyramiden, wie **11a-11c**, oder zu Fünfringen führt.

## 2.2 Synthese des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens **3a** und Charakterisierung

Das Aminocarboran **1b** reagiert mit Natrium/Kalium-Legierung in Diethylether bei RT innerhalb von 16 Stunden zum 1,2-Diborata-4-boracyclopentadien **3a**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.<sup>[14]</sup>



Die Abbildung 1 - Abbildung 3 zeigen die  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **3a**.

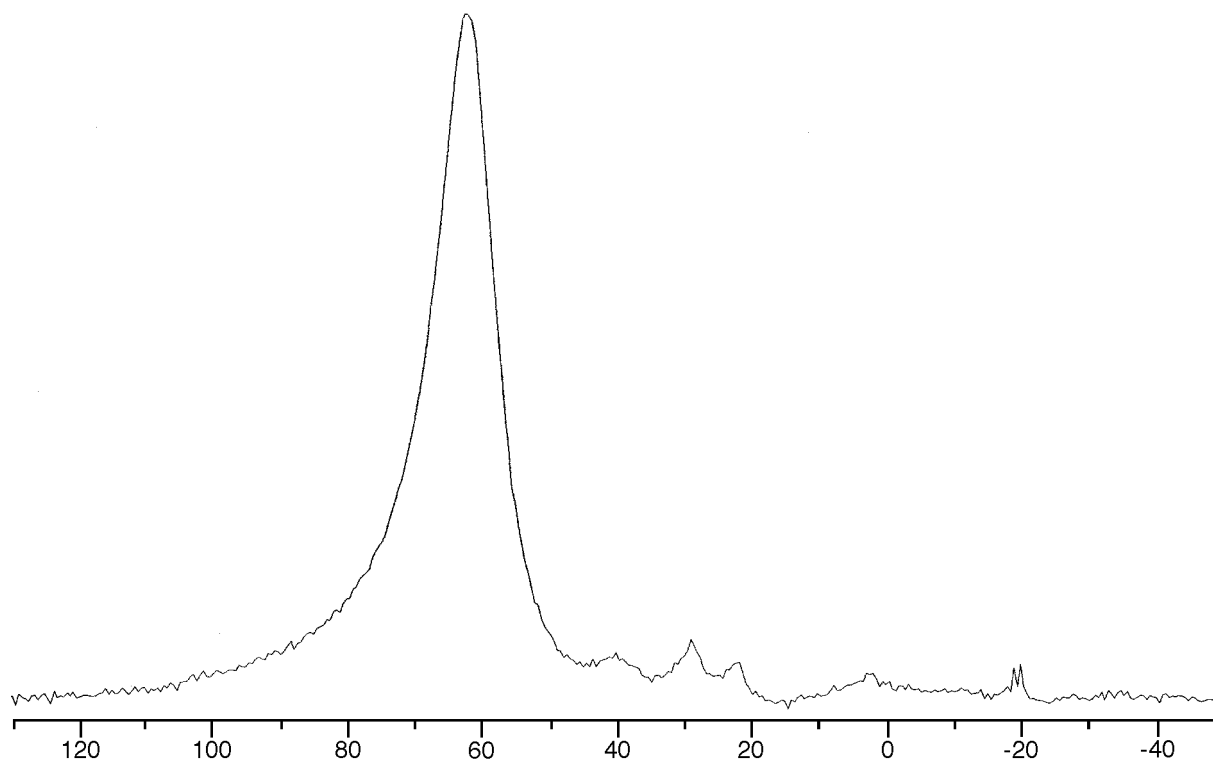


Abbildung 1.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** bei 25 °C in  $\text{Et}_2\text{O}$ .

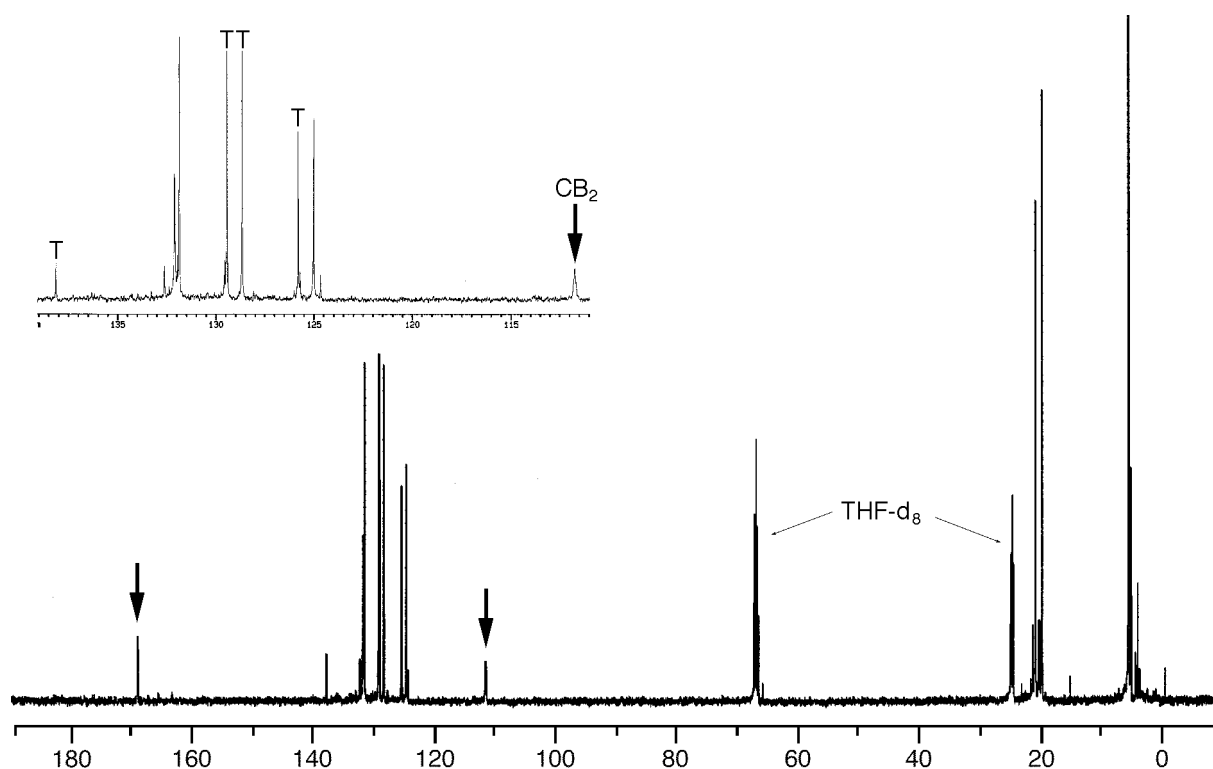


Abbildung 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt) von **3a-2K<sup>+</sup>2Toluol** bei 25 °C in  $\text{THF-d}_8$ .

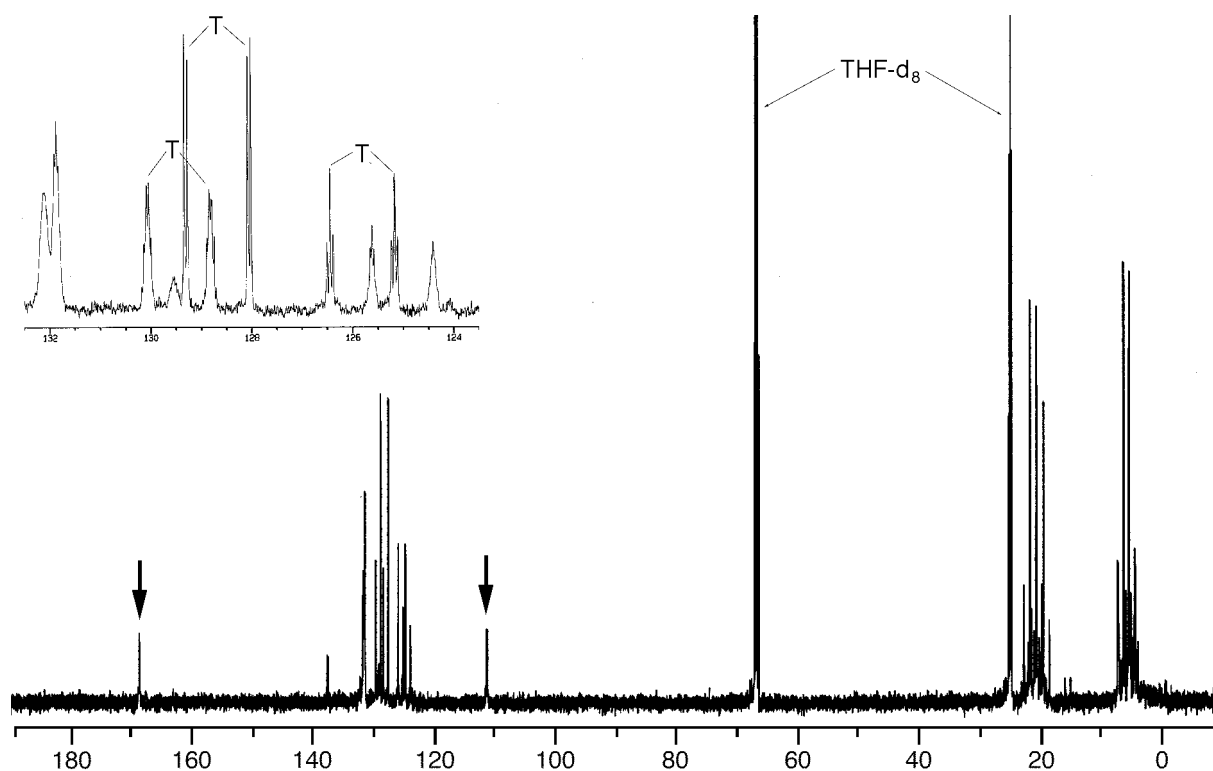


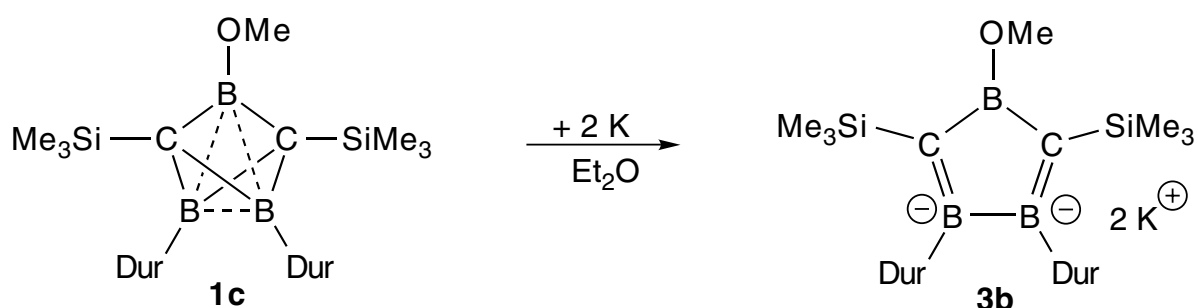
Abbildung 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2, oben) und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  gekoppeltes NMR-Spektrum (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt) von **3a-2K<sup>+</sup>2Toluol** bei 25 °C in  $\text{THF-d}_8$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome, die Inserts zeigen den Bereich von 110-140 ppm (oben) und 123-133 ppm (untere Abbildung). Der

Buchstabe T kennzeichnet die Signale der koordinierenden Toluolmoleküle.

Die NMR-Daten von **3a** werden gemeinsam mit den NMR-Daten von **3b** in Kapitel 2.3 (ab Seite 21) diskutiert.

### 2.3 Synthese des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens **3b** und NMR-spektroskopische Charakterisierung

Das Methoxycarboran **1c** reagiert mit Natrium/Kalium-Legierung in THF bei RT innerhalb von 16 Stunden zum 1,2-Diborata-4-boracyclopentadien **3b**. Die Konstitution von **3b** ergibt sich aus der Ähnlichkeit seiner NMR-Daten mit denen des Dianions **3a**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.



Die Abbildung 4 - Abbildung 6 zeigen die NMR-Spektren des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens **3b·2K<sup>+</sup>·2THF**.

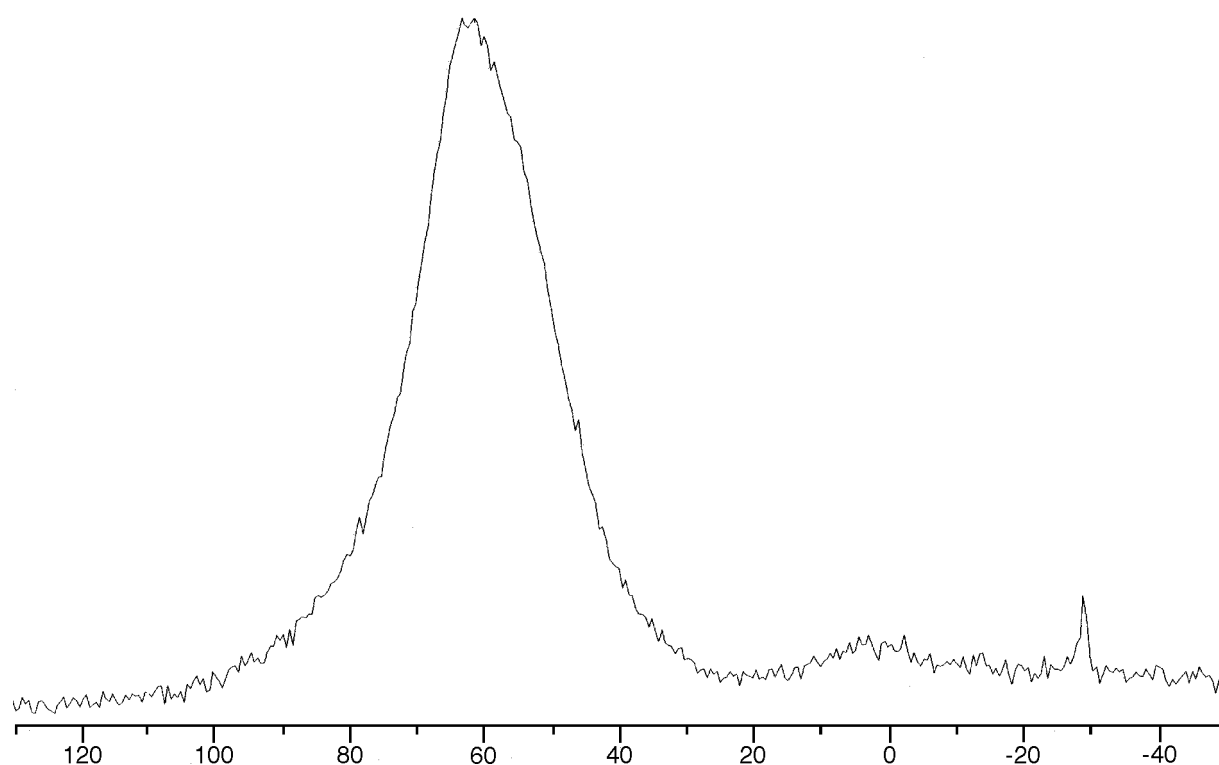


Abbildung 4.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) des Dianions **3b-2K<sup>+</sup>·2THF** bei 25 °C in THF- $\text{d}_8$ .

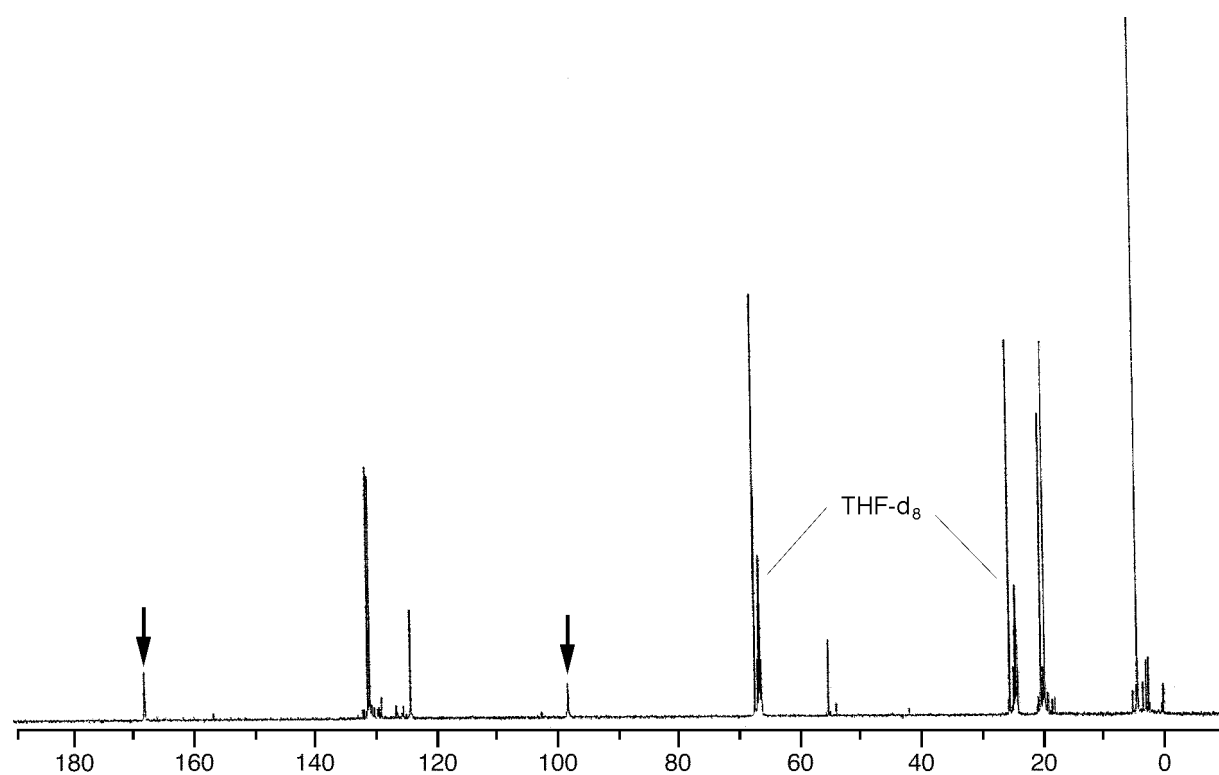


Abbildung 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **3b-2K<sup>+</sup>·2THF** bei -40 °C in THF- $\text{d}_8$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

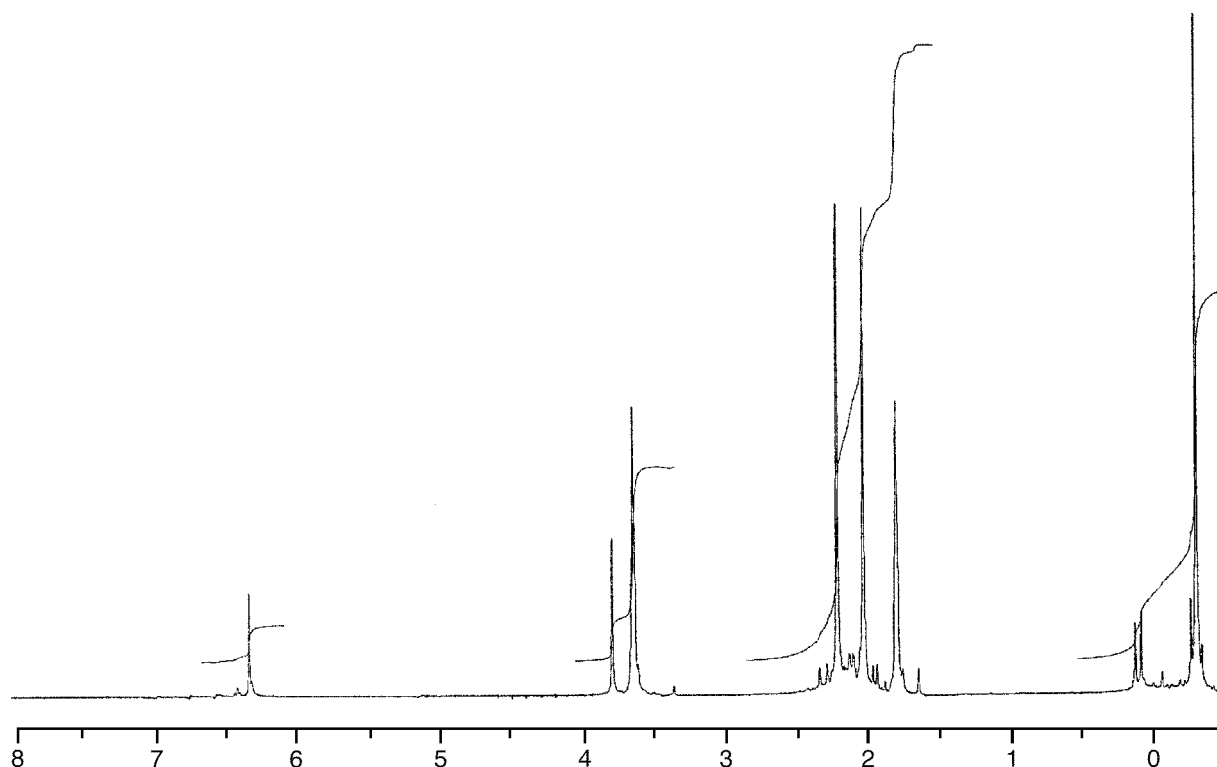
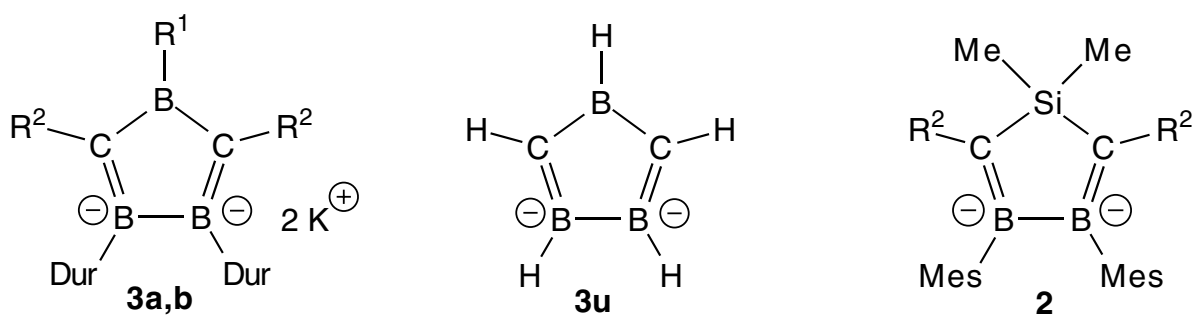


Abbildung 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **3b-2K<sup>+</sup>·2THF** bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ .

Tabelle 1 stellt die NMR-Daten der neuen Verbindungen **3a** und **3b** denen der Verbindung **2** und den berechneten chemischen Verschiebungen von **3u** gegenüber.



**a:**  $\text{R}^1 = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ; **b:**  $\text{R}^1 = \text{OMe}$ ;  $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$

Tabelle 1. Vergleich wichtiger chemischer Verschiebungen der Verbindungen **3a**, **3b** und **2** mit der berechneten unsubstituierten Verbindung **3u**.

Atome	Verbindungen			
	<b>3a</b> <sup>[a]</sup>	<b>3b</b> <sup>[b]</sup>	<b>2</b> <sup>[c]</sup>	<b>3u</b> (C <sub>2v</sub> ) <sup>[d]</sup>
$\delta^{11}\text{B}$				
B(1) und B(2)	62	59	55	48.2
B(3)	62	59	-----	62.7
$\delta^{13}\text{C}$				
SiMe <sub>3</sub>	5.9 oder 6.1	5.3	8.0	-----
CB <sub>2</sub> (Gerüst)	111.3	98.9	102.4	-----
<i>p</i> -C	125.0	124.9	128.7	-----
<i>i</i> -C	169.0	168.5	156.6	-----

Alle <sup>11</sup>B-NMR-Messungen (96 MHz) wurden bei 25 °C durchgeführt. [a]: in THF-d<sub>8</sub> bei 0 °C. [b]: in THF-d<sub>8</sub> bei -20 °C. [c]: in Toluol-d<sub>8</sub> bei -20 °C. [d]: berechnet auf GIAO-MP2/tzpdz//MP2(fc)/6-31G\*-Niveau.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Reduktionsprodukte der 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene **3a** und **3b** zeigen jeweils ein Signal im Bereich für *ipso*-C-Atome, die an negativ geladene Boratome gebunden sind (169.0 ppm bei **3a** und 168.5 ppm bei **3b**). Charakteristisch für solche Arylsubstituenten ist neben der Entschirmung der *ipso*-C-Atome auch die Abschirmung der *para*-C-Atome: mit 125.0 bzw. 124.9 ppm sind deren chemische Verschiebungen um etwa 5 ppm kleiner als die von Durylgruppen, die an nichtgeladene Boratome gebunden sind (etwa 130 ppm; vergleiche hierzu Kapitel 4.6, Seite 87). Auch im Bereich für Gerüst-Kohlenstoff-Atome zeigen die NMR-Spektren von **3a** und **3b** – analog wie Verbindung **2** ( $\delta^{13}\text{C}$  = 102.4 ppm), deren Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist – jeweils nur ein Singulett bei 111.3 ppm (**3a**) bzw. 98.9 ppm (**3b**). Konstitutionen **4a,b** mit unsymmetrisch substituierten Fünfringen können ausgeschlossen werden.

Die chemischen Verschiebungen der Boratome von **3a,b** ähneln mit 62 bzw. 59 ppm der von **2** mit 55 ppm. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den für das unsubstituierte **3u** berechneten Verschiebungen (46 und 62 ppm), wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt.



## 2.4 Kristallgewinnung und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**

**3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** kristallisiert aus Toluol bei RT innerhalb von 2 Stunden in Form oranger Quader. Ein Kristall wurde von Herrn H.J. Winkler<sup>[14]</sup> ausgesucht, in Öl aufgenommen und auf eine Glaskapillare geklebt. Die Messung wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung durchgeführt. Aufgrund technischer Probleme beim Kühlen des Kristalls konnten nicht genug Reflexe vermessen werden, um eine möglichst hohe Zuverlässigkeit (R-Wert) zu erhalten. Daher wurde die Messung von Herrn Dr. K. Harms wiederholt. Beide Meßreihen wurden von Herrn Prof. W. Massa zur Berechnung der Bindungsdaten kombiniert.

Die Abbildung 7 - Abbildung 9 zeigen die Struktur des aus Toluol kristallisierten **3a** im Kristall.

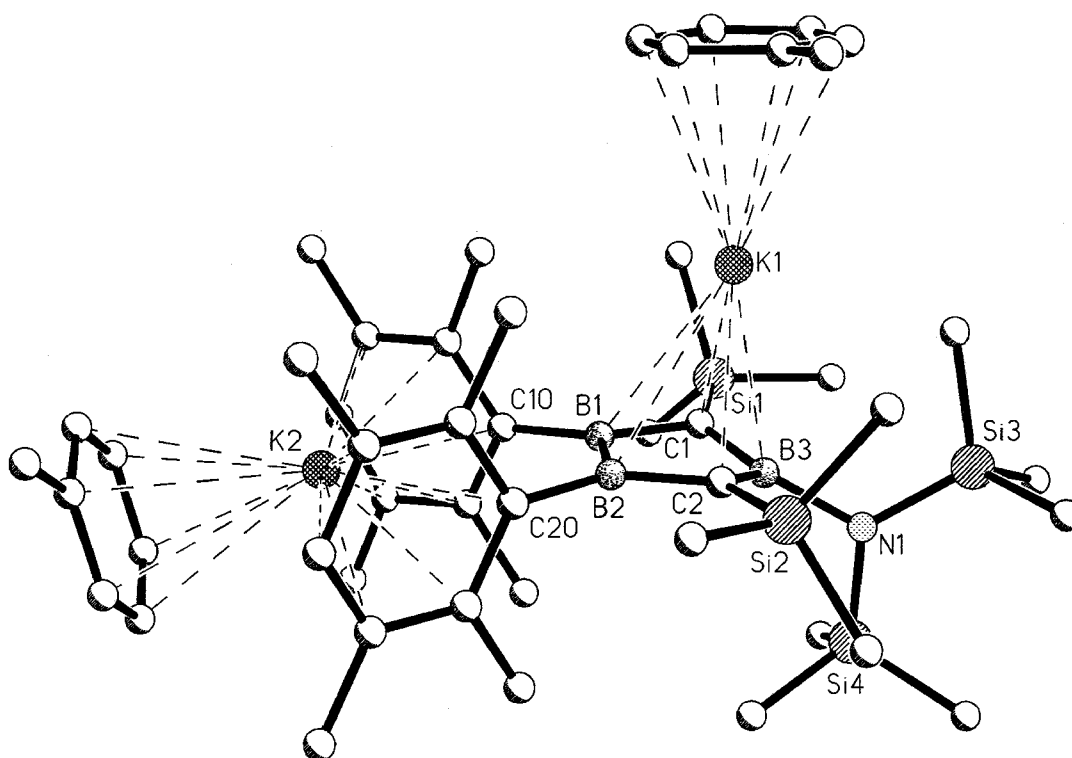


Abbildung 7. Struktur von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** im Kristall. Blick etwa längs der B(2)-B(1)-Bindung.

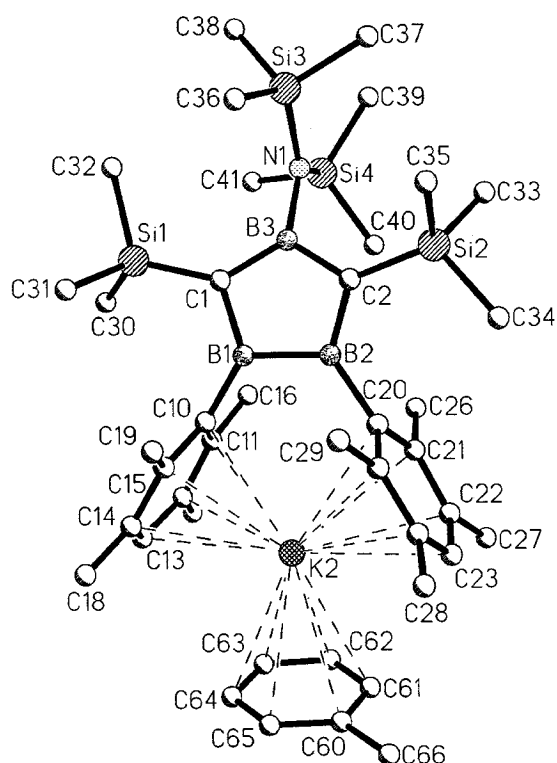


Abbildung 8. Struktur von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** im Kristall. Blick auf die Ebene B1-B2-C1-C2. Das Kalium-Kation K(1) und das daran koordinierte Toluol-Molekül wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

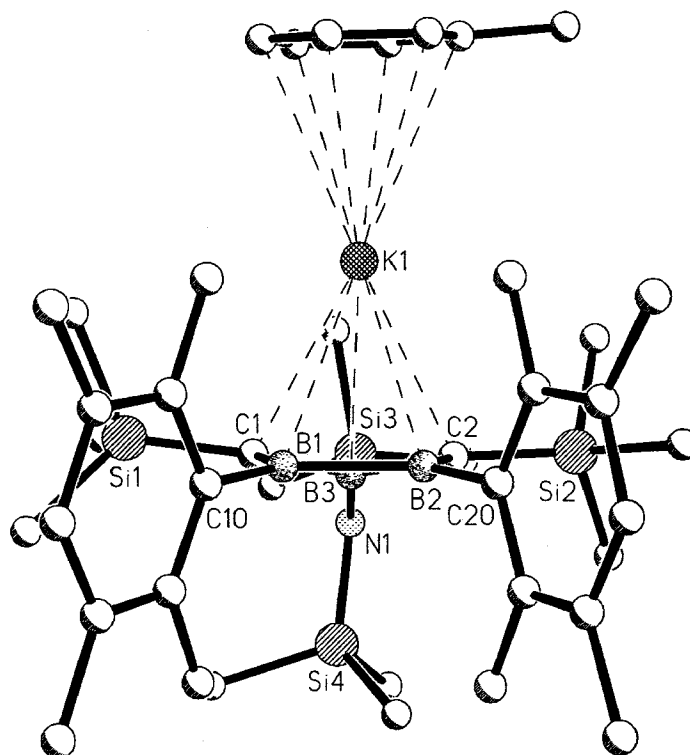


Abbildung 9. Struktur von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** im Kristall. Blick auf die Bindung B(1)-B(2). Das Kalium-Kation K(2) und das daran koordinierte Toluol-Molekül wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

In den Tabelle 2 - Tabelle 5 sind die wichtigsten Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] zusammengestellt.

Tabelle 2. Wichtige Bindungsabstände [pm] des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**.

Atome	Abst. [pm]	Atome	Abst. [pm]	Atome	Abst. [pm]
C1-B1	150.7(5)	C1-Si1	181.7(3)	C1-K1	293.3(3)
B1-B2	178.0(5)	C2-Si2	182.4(3)	B1-K1	323.4(4)
C2-B2	149.0(5)	B1-C10	160.3(5)	B2-K1	321.2(4)
C1-B3	155.6(4)	B2-C20	159.0(5)	C2-K1	289.3(3)
C2-B3	157.7(4)	N1-Si3	172.1(3)	B3-K1	297.2(3)
B3-N1	153.7(4)	N1-Si4	172.9(3)		

Tabelle 3. Wichtige Bindungswinkel [°] von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-B1-B2	107.6(3)	C2-B3-N1	122.1(3)	B3-N1-Si4	117.2(2)
B1-B2-C2	106.7(9)	B1-C1-Si1	120.8(8)	Si3-N1-Si4	120.69(16)
B2-C2-B3	103.4(2)	B3-C1-Si1	136.2(3)	C1-B1-C10	126.8(3)
B1-C1-B3	102.1(2)	B2-C2-Si2	125.5(2)	B2-B1-C10	124.4(9)
C1-B3-C2	115.3(3)	B3-C2-Si2	130.0(2)	C2-B2-C20	129.8(3)
C1-B3-N1	?	B3-N1-Si3	121.9(2)	B1-B2-C20	?

Tabelle 4. Wesentliche Torsionswinkel [°] der Verbindung **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C10-B1-C1-Si1	10.6(5)	C10-B1-B2-C2	174.5(3)
Si1-C1-B1-B2	-174.3(2)	Si2-C2-B2-B1	178.0(2)
C1-B1-B2-C2	-0.7(4)	Si2-C2-B2-C20	-4.9(5)
B3-C1-B1-B2	13.9(3)	B3-C2-B2-B1	-12.3(8)
C1-B1-B2-C20	-178.0(3)	C10-B1-B2-C2	174.5(3)
C10-B1-B2-C20	-2.8(5)	B2-C2-B3-N1	-150.1(3)

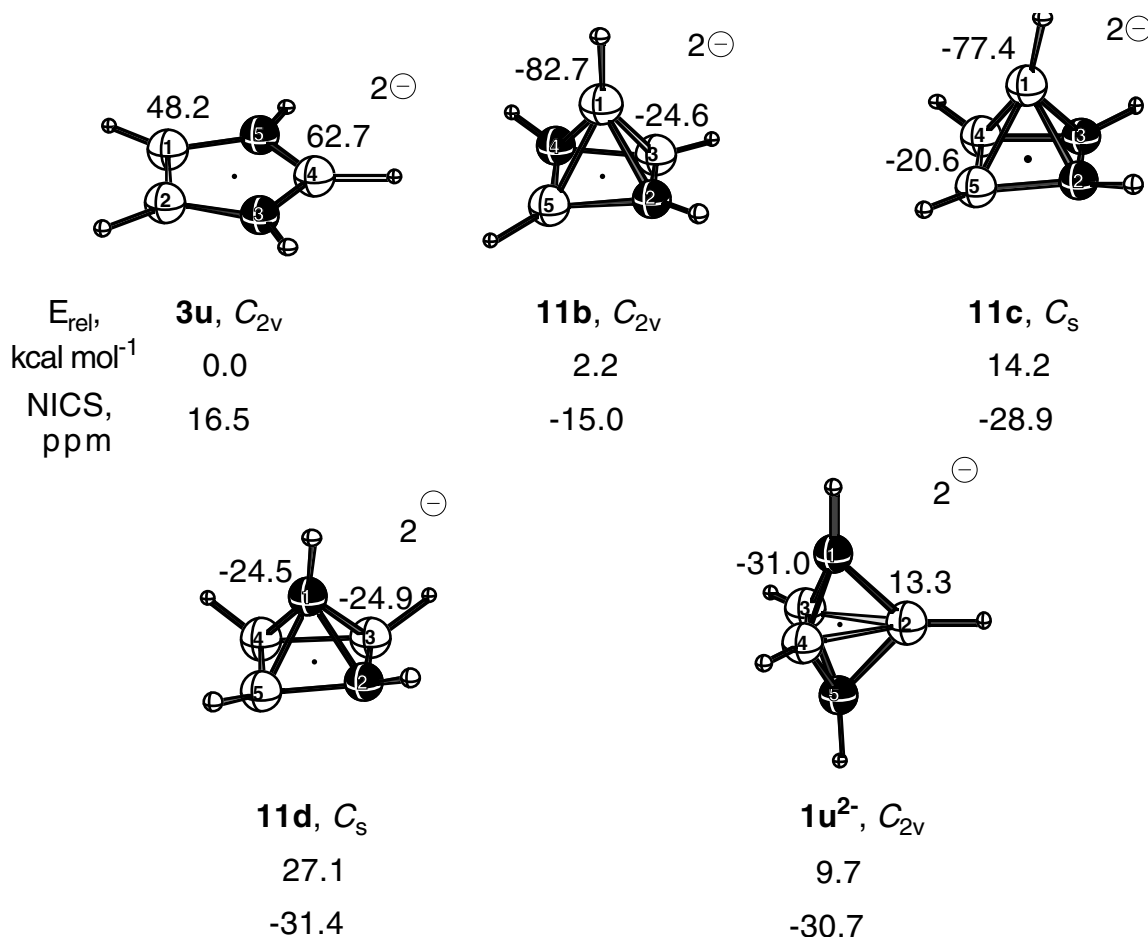
Tabelle 5. Die wichtigsten Ebenenwinkel [°] von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**.

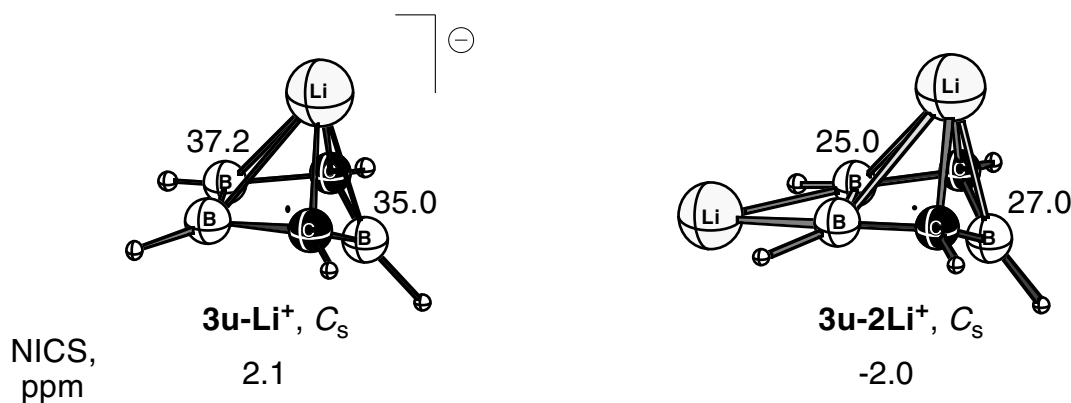
Atome	Ebenenwinkel [°]
C1-B1-B2-C2 zu C1-B3-C2	24(1)

C1-B3-C2 zu Si3-N1-Si4	85(1)
------------------------	-------

Der Fünfring von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** trägt Duryl-Substituenten an den benachbarten Boratomen und Trimethylsilylgruppen an den C-Atomen. Beide Kaliumionen sind mit je einem Toluol-Molekül koordiniert, eines zusätzlich mit dem Fünfring, das andere mit den beiden Duryl-Substituenten. Die Ebene Si3-N1-Si4 des Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten am B3 ist gegenüber der Ebene C1-B3-C2 um 85° verdreht. Die Bindungsabstände B1-C1 und B2-C2 sind mit 150.7(5) und 149.0(5) pm deutlich kürzer als B3-C1 und B3-C2 mit 155.6(5) und 157.7(4) pm. Der Fünfring ist längs der C-C-Verbindungsline um 25° gefaltet.

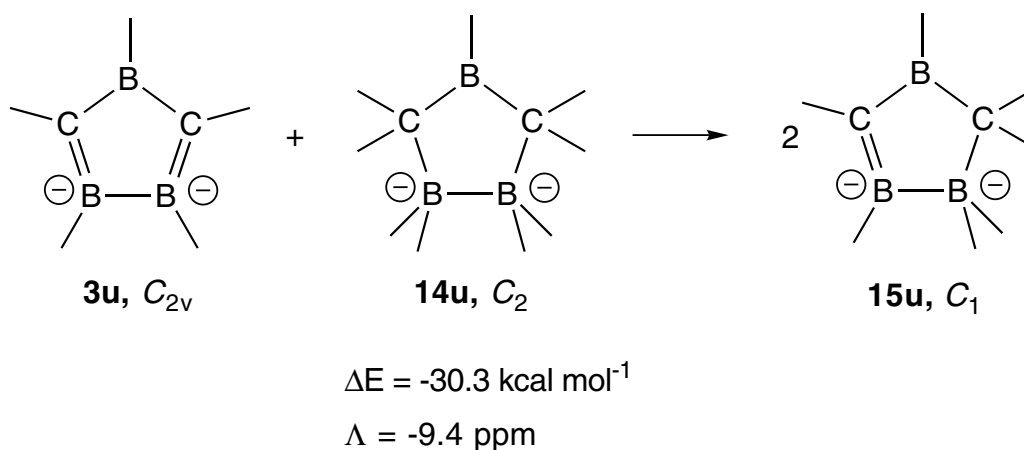
Um die geometrischen und energetischen Verhältnisse frei von Substituenteneinflüssen zu klären, wurden im Arbeitskreis Schleyer von Dr. M. Hofmann MP2/6-31+G\* Rechnungen an der Stammverbindung durchgeführt. Der planare Fünfring **3u** in  $C_{2v}$ -Symmetrie ist ein Minimum, 2.2, 14.2, 27.1 bzw. 9.7 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer als die tetragonalen Pyramiden **11b-11d** bzw. das Dianion **1u<sup>2-</sup>** mit *clos*o-Struktur.<sup>[15]</sup>





In Anwesenheit eines  $\eta^5$ -koordinierenden  $Li^+$  Gegenions tritt deutliche Faltung des  $C_2B_3$ -Rings ein: um  $44.1^\circ$  in **3u-Li<sup>+</sup>** und um  $40.1^\circ$  in **3u-2Li<sup>+</sup>**. In Lösung dürfte **3a** als freies, solvatisiertes Dianion mit planaren Fünfring vorliegen. Dafür sprechen die für **3u** mit GIAO-MP2/tzpdz<sup>[16]</sup> berechneten  $^{11}B$  chemischen NMR-Verschiebungen von 48 und 63 ppm, die erheblich besser mit den gemessenen 62 ppm übereinstimmen als die für **3u-Li<sup>+</sup>** und **3u-2Li<sup>+</sup>** berechneten.

In **3u** sind vier  $\pi$ -Elektronen cyclisch konjugiert, was zu Antiaromatizität führt. Als typisches Charakteristikum findet man Bindungslängenalternanz<sup>[17,18]</sup> (berechnet für **3u**: B2-C3: 150.4 pm, C3-B4: 155.6 pm). Auch energetische und magnetische Kriterien charakterisieren die (Anti-) Aromatizität.<sup>[19]</sup> Mit Gleichung (I), die Spannungseffekte soweit wie möglich ausgleicht, schätzt man für **3u** eine antiaromatische Destabilisierung von  $30.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  ab. Außerdem zeigt **3u** eine paramagnetisch erhöhte Suszeptibilität: Die Bilanz  $\Lambda$  beträgt -9.4 ppm cgs (berechnet mit IGLO/II für Gleichung 1).<sup>[20]</sup>



Gleichung 1.

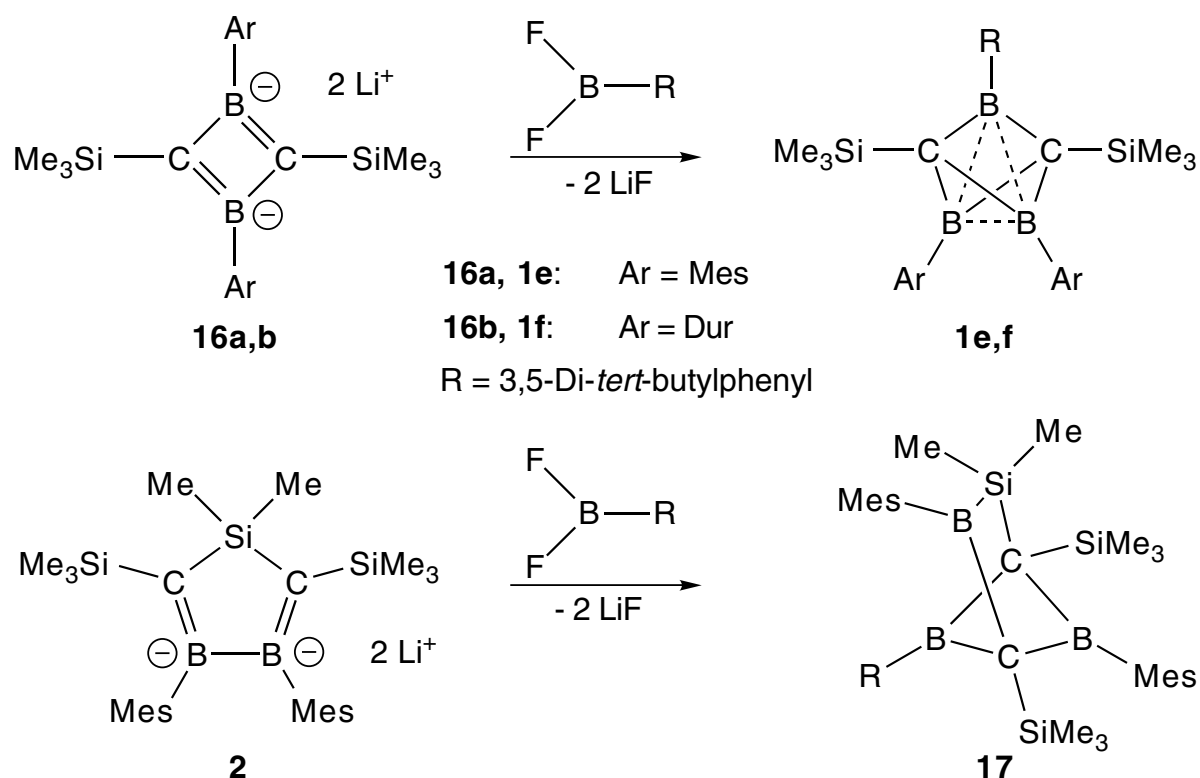
Ein paratroper Ringstrom, der antiaromatische Verbindungen charakterisiert, bewirkt Hochfeldverschiebungen außer- und Tieffeldverschiebungen innerhalb eines Ringes. Als ein (Anti-) Aromatizitätskriterium wurden daher kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS, nucleus independent chemical shift) vorgeschlagen.<sup>[21]</sup> NICS basieren auf magnetischen Abschirmungskonstanten, die seit langem mit einfachen Verfahren berechnet wurden,<sup>[22]</sup> und nun mit modernen ab-initio-Methoden erhalten werden können. Um der üblichen experimentellen Konvention zu entsprechen, ist NICS der negative Wert der Abschirmung, die z.B. im Zentrum eines Ringes ermittelt wird.<sup>[23]</sup> Aromatizität gibt sich damit durch negative NICS-Werte zu erkennen, Antiaromatizität durch positive, nichtaromatische Verbindungen haben Werte nahe Null. Mit einem NICS-Wert von 16.5 ppm (GIAO-SCF/6-31+G\*//MP2(fc)/6-31+G\*) ist **3u** eindeutig antiaromatisch. Der Verlust der Planarität und damit der cyclischen Konjugation in **3u-Li<sup>+</sup>** und **3u-2Li<sup>+</sup>** zerstört die Antiaromatizität. Das läßt sich an den NICS-Werten von 2.1 bzw. -2.0 ppm ablesen.

Die Zweielektronen-Reduktion von Dicarbapentaboranen(5) führt also nicht zu tetragonalen Pyramiden sondern zu Fünfringen. Der unsubstituierte Fünfring wurde rechnerisch durch geometrische, energetische und magnetische Kriterien als Antiaromat charakterisiert.

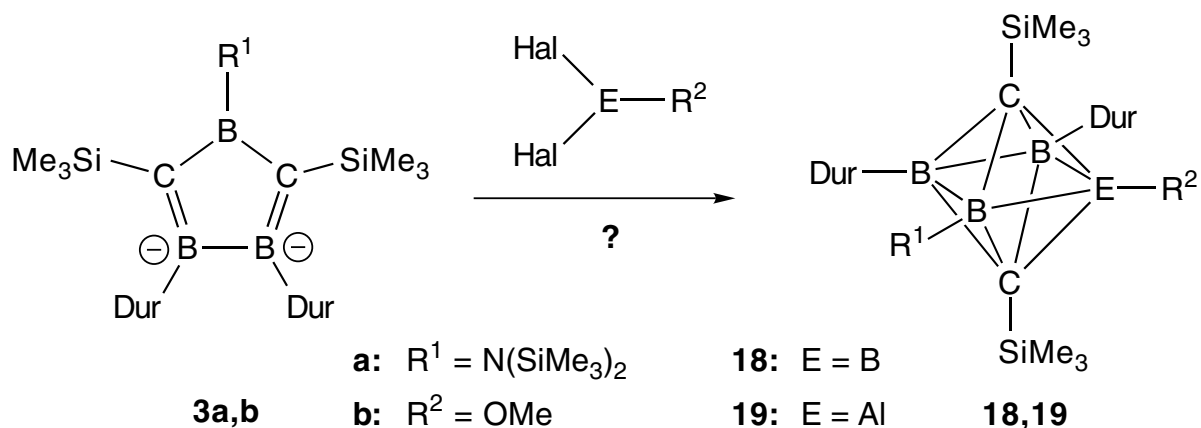
### 3 Reaktionen der 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene 3a,b

#### 3.1 Problemstellungen

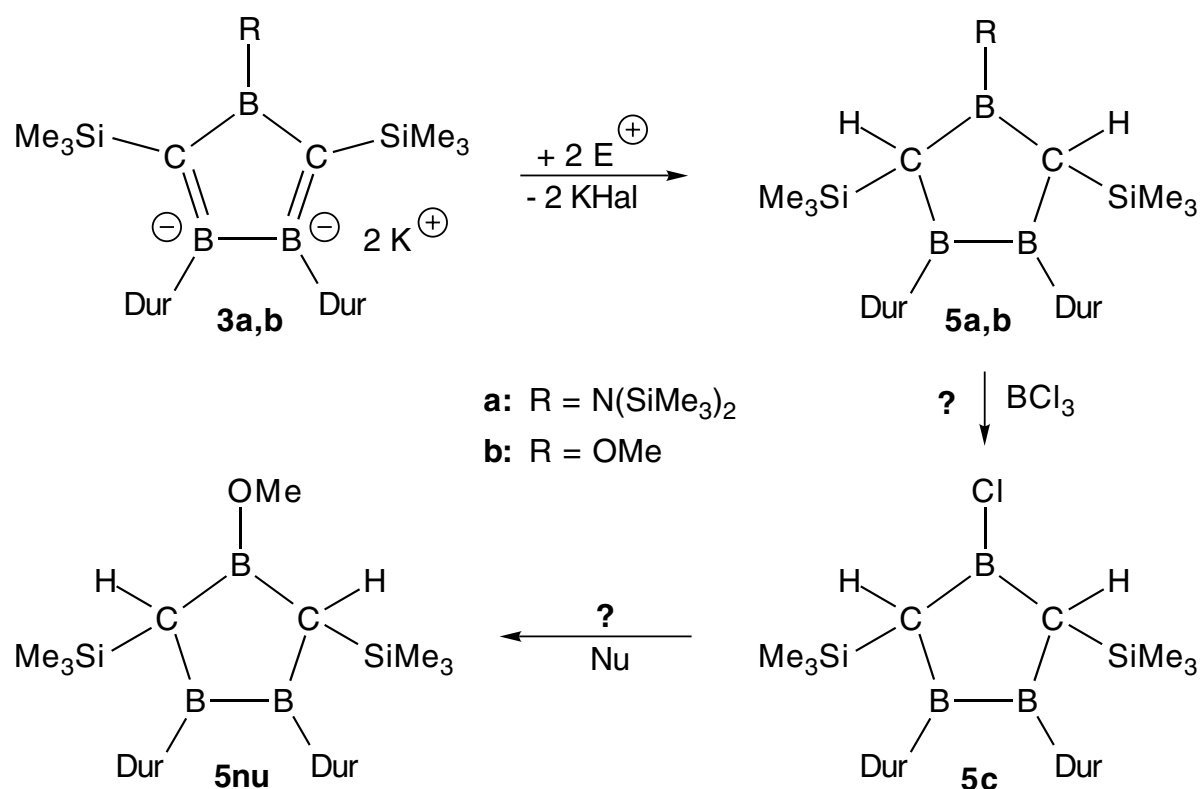
Die Dianionen **16a,b** reagieren mit geeigneten Halogen- und Dihalogenboranen zu *closo*-Dicarbapentaboranen(5).<sup>[13, 3]</sup> S. Mehle zeigte, daß sich aus Siladiboratacyclopentadien **2** und Difluor-3,5-di-*tert*-butylphenylboran<sup>[24]</sup> das Siladicarbahexaboran(6) **17** aufbauen läßt, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.<sup>[13]</sup>



Hier sollte versucht werden, durch Umsetzung von **3a,b** mit Halogenboranen und Aluminiumhalogeniden Dicarbahexaborane(6) **18** und Heterodicarbahexaborane(6) **19** zu synthetisieren, NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und die Bindungsverhältnisse anhand von Röntgenstrukturanalysen zu klären.



Durch Umsetzung von **3a,b** mit Elektrophilen wie Methyljodid und Chlorwasserstoff könnten die ersten 1,2,4-Triboracyclopentane **5** zugänglich werden, deren funktionelle Gruppe am Boratom zwischen den Kohlenstoffatomen durch andere Substituenten ausgetauscht werden könnte.



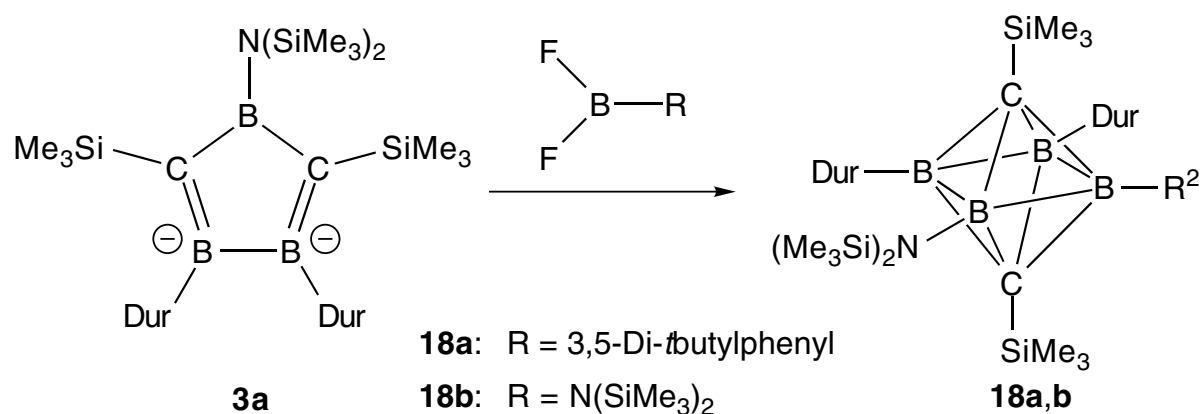
Zunächst sollte versucht werden, **3a,b** mit Säuren wie CpH oder HCl zu **5a,b** umzusetzen, die Produkte mit den üblichen Methoden zu charakterisieren und die Amino- oder Methoxygruppe gegen ein Chloratom auszutauschen, das sich mit Nucleophilen durch andere Substituenten ersetzen lassen sollte.



### 3.2 Umsetzungen des 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2-diborata-4-boracyclopentadiens 3a

#### 3.2.1 Reaktionen von 3a mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-difluorboran und Bis(trimethylsilyl)amino-difluorboran

Durch Umsetzung des Dianions **3a** mit geeigneten Difluorboranen könnten Dicarbahexaborane(6) **18** zugänglich werden, die an einem oder zwei Boratomen Bis(trimethylsilyl)-Substituenten tragen.



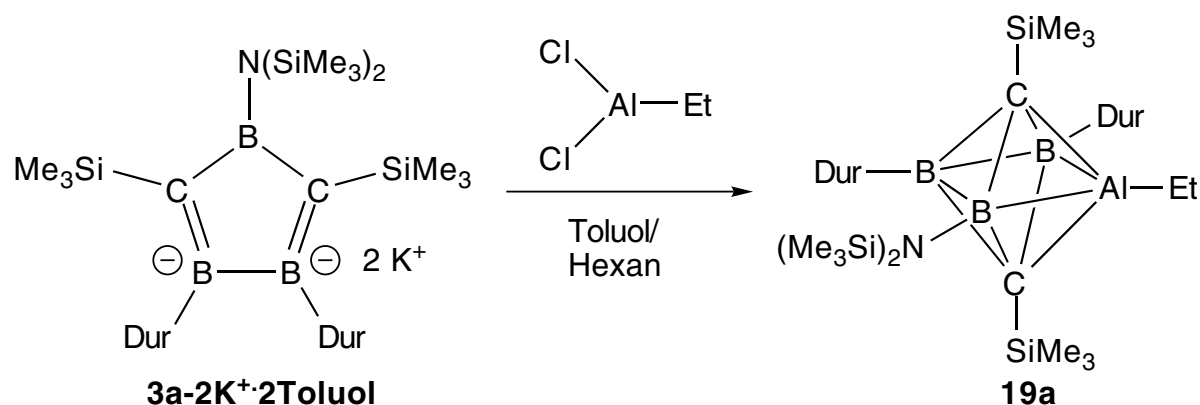
1.) Die Umsetzung des Dianions **3a**·2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-difluorboran<sup>[24]</sup> in Diethylether bei -58 °C führt zu einem Produktgemisch mit Signalen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei 61, 28 und 22 ppm im Verhältnis 2:2:1, sowie zu einem Signal geringer Intensität bei 4 ppm (ca. 2 %).

Das Signal bei 61 ppm ist nicht umgesetztem Dianion **3a** zuzuordnen, die Signale bei 28 und 22 ppm im Integralverhältnis 2:1 ähneln denen des Aminocarborans **1b** mit 29, 22 ppm (gemessen bei 60°C) und sind auf Reoxidation von **3a** zum Aminocarboran **1b** zurückzuführen. Die gewünschte Aufbaureaktion zu **18a** hat nicht stattgefunden — wohl aus sterischen Gründen.

2.) Auch beim Versuch, **3a**·2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O mit Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran zu **18b** umzusetzen, wurde ein Produktgemisch mit chemischen Verschiebungen der Boratome bei 61, 28, 22, 18 und 4 ppm erhalten, die nicht umgesetztes **3a** (δ<sup>11</sup>B = 61 ppm), Reoxidation zum Carboran **1b** (28 und 18 ppm) und überschüssiges Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran (22 ppm) anzeigen. Lediglich das Signal bei 4 ppm deutet auf ein Dicarbahexaboran(6) hin.

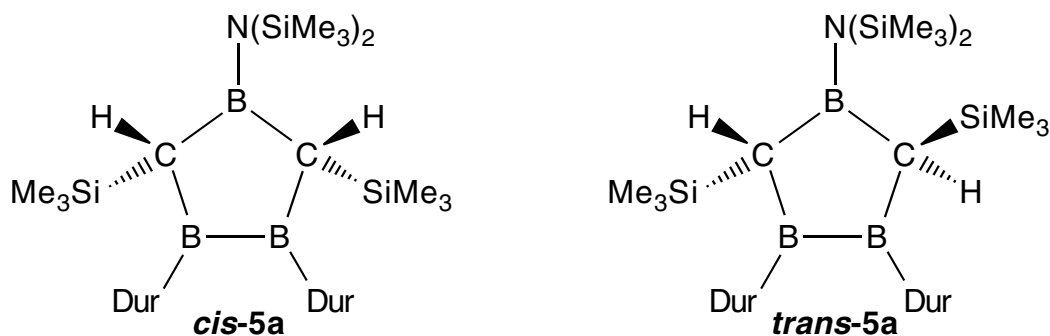
### 3.2.2 Reaktion des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens 3a mit Ethylaluminiumdichlorid

Durch Reaktion des etherfreien **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** mit Ethylaluminiumdichlorid sollte das Aluminadicarbahexaboran(6) **19a** aufgebaut werden.



Das Dianion **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** reagiert mit Ethylaluminiumdichlorid (gelöst in Hexan) in Toluol bei -60 °C zu einem gelben festen Reaktionsgemisch; dessen <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt Signale bei etwa 95, 75, 54, 28 ppm (aufgrund der breiten Banden ist die Zuordnung des Maximums schwierig) mit Hochfeldschulter bei ca. 22 ppm im Verhältnis 2:2:1:1. Die chemischen Verschiebungen der Boratome ähneln mit 94 und 60 ppm denen des 1,2,4-Triboracyclopentans **5a** (vergleiche hierzu mit Kapitel 3.2.5, Seite 43). Das Signal bei 28 ppm mit Hochfeldschulter bei etwa 22 ppm ist auf Reoxidation von **3a** zum Aminocarboran **1b** zurückzuführen.

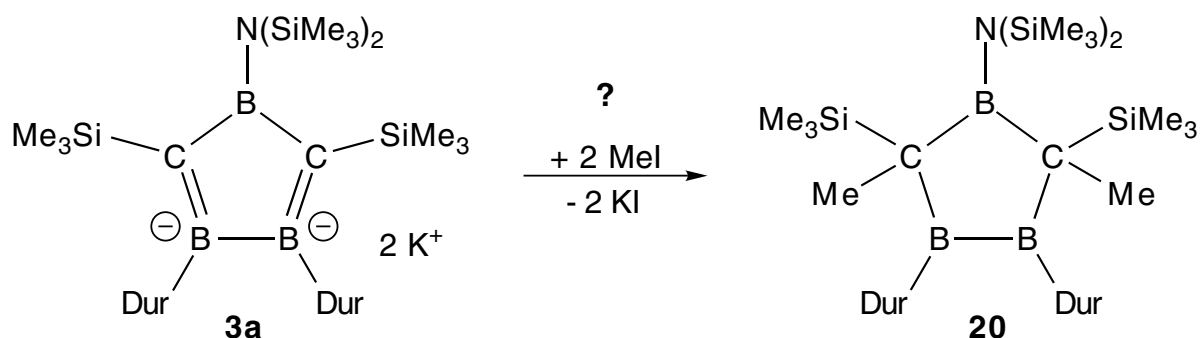
Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohprodukts erkennt man zwei breite Signale im Bereich für Gerüst-C-Atome von 1,2,4-Triboracyclopentanen bei 62.1 und 66.1 ppm, die den Verschiebungen der Gerüst-C-Atome des **cis-5a** und des **trans-5a** mit 60.1 und 65.6 ppm ähneln. Ein breites Signal bei 150.0 ppm zeigt *ipso*-Kohlenstoffatome an, die an dreifach koordinierte Boratome gebunden sind, wie man sie auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **cis-5a** (149.0 ppm) und **trans-5a** (149.7 ppm) findet.



Die beiden Verbindungen entstehen etwa im Verhältnis 9:1, die Abweichungen der chemischen Verschiebungen von denen für **5a** in Kapitel 3.2.5 (ab Seite 43) beschriebenen könnte auf die Verwendung verschiedener Lösungsmittel ( $C_6D_6$  anstelle von  $CDCl_3$  bei **5a**) für die Aufnahme der NMR-Spektren zurückzuführen sein.

### 3.2.3 Synthese des 1,3-Diborolans **21** und Charakterisierung

Die Reaktion von **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** mit 2 Äquivalenten Methyljodid könnte das „klassische“ 1,2,4-Triboracyclopentan **20** ergeben.



**3a** reagiert mit Methyljodid in Diethylether bei  $-60^\circ C$ , das Reaktionsgemisch ist bis etwa  $0^\circ C$  hellgelb fluoreszierend. Das Auftreten der Fluoreszenz ist charakteristisch für alle während meiner Dissertation dargestellten 1,2,4-Triboracyclopentane **5**. Nach dem Aufarbeiten erhält man einen gelben, aber nicht mehr fluoreszierenden Feststoff, der aus Pentan bei RT farblos, amorph ausfällt.

Der aus Pentan ausgefallene Feststoff wird in wenig siedendem Hexan gelöst, nach etwa 2 Tagen kristallisieren bei RT farblose Quader aus. Ein Kristall wurde von Herrn H.-J. Winkler<sup>[14]</sup> mit einer Präpariernadel aus dem Stickstoffkolben entnommen, auf einem Objektträger unter dem Mikroskop in ein hochviskoses getrocknetes und entgastes Öl überführt und auf einer Glaskapillare mit Kleber befe-

stigt. Der Kristall wurde sofort in den Stickstoffstrom des Vierkreis-Diffraktometers eingebracht und bei -60 °C mit  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung vermessen.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abbildung 10.

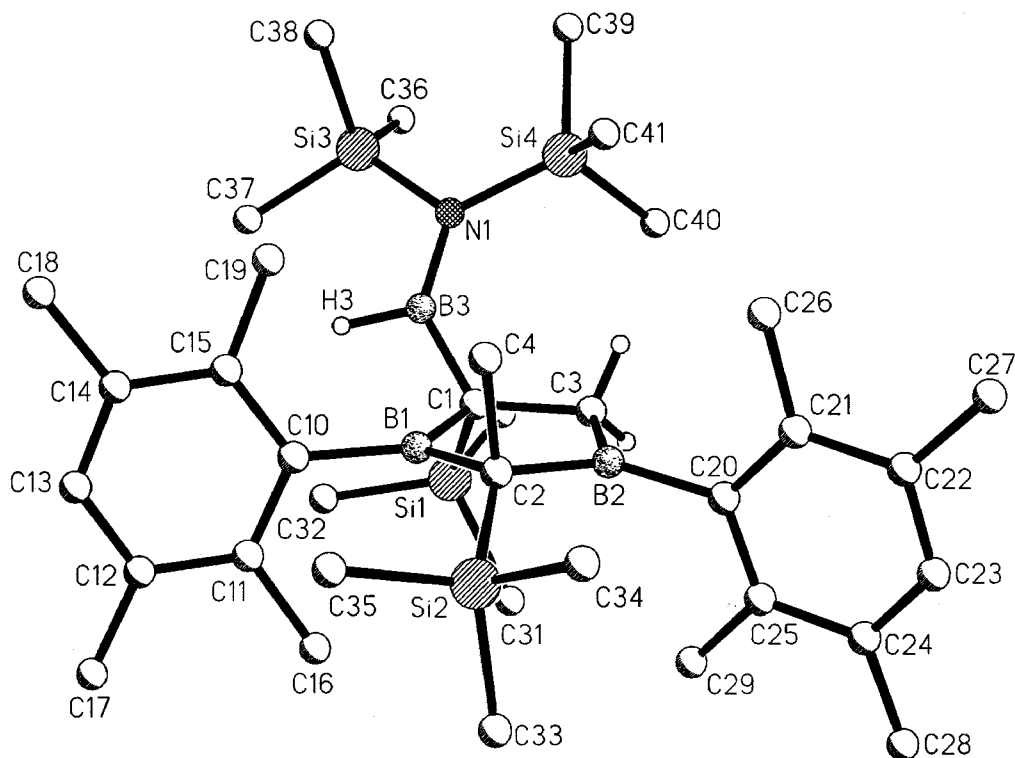


Abbildung 10. Struktur von **21** im Kristall. Blick etwa längs der B(2)-C(3)-Bindung.

**3a** hat mit zwei Äquivalenten Methyljodid nicht — wie erhofft — zu dem 1,2,4-Triboracyclopentan **20** reagiert, sondern zu einem Fünfring mit zwei nicht benachbarten Boratomen: einem 1,3-Diborolan. Beide Ring-Boratome tragen Durylsubstituenten, das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Boratomen eine Trimethylsilyl- und eine Methylgruppe. Das Gerüst-C-Atom C3 trägt zwei Wasserstoffatome, C1 eine Trimethylsilylgruppe und einen Boryl-bis(trimethylsilyl)amino-Rest.

Für eine ausführliche Diskussion der Molekülstruktur von **21** im Kristall siehe Dissertation H.J.-Winkler.<sup>[14]</sup>

Die Abbildung 11 - Abbildung 14 zeigen das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des 1,3-Diborolans **21**.

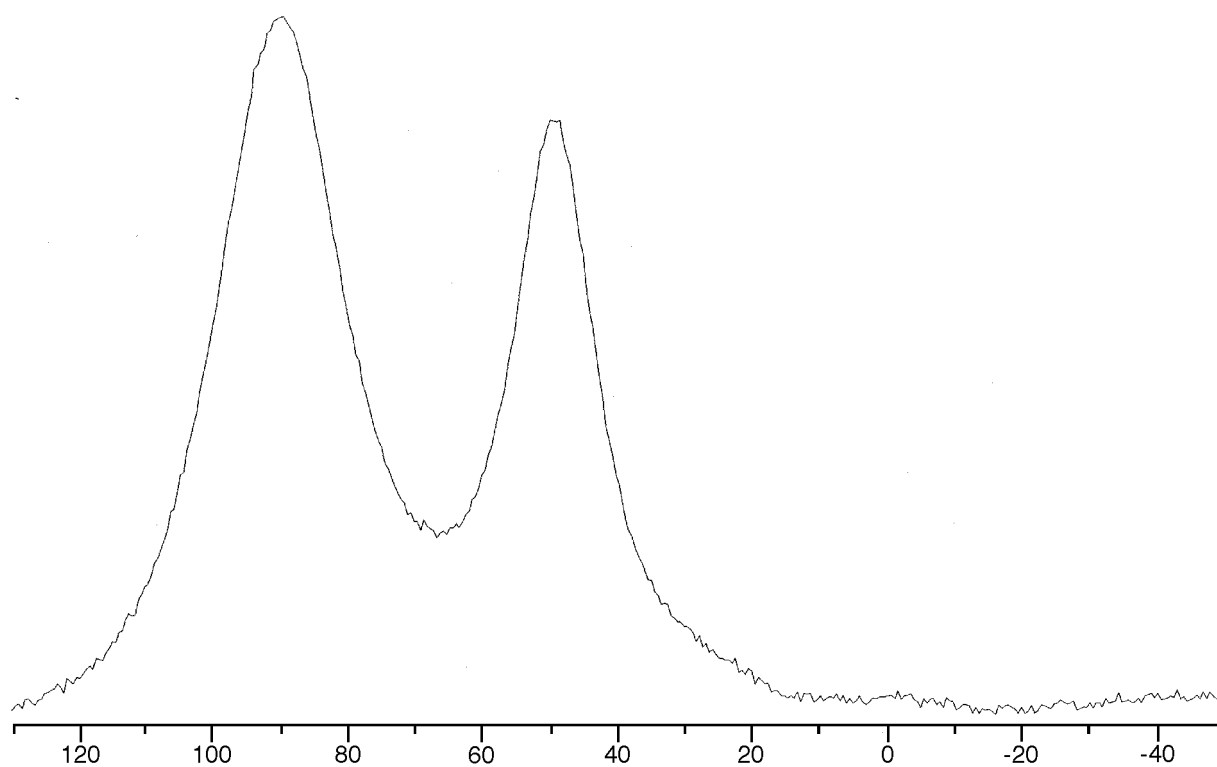


Abbildung 11.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) des 1,3-Diborolans **21** bei RT in  $\text{CDCl}_3$ .

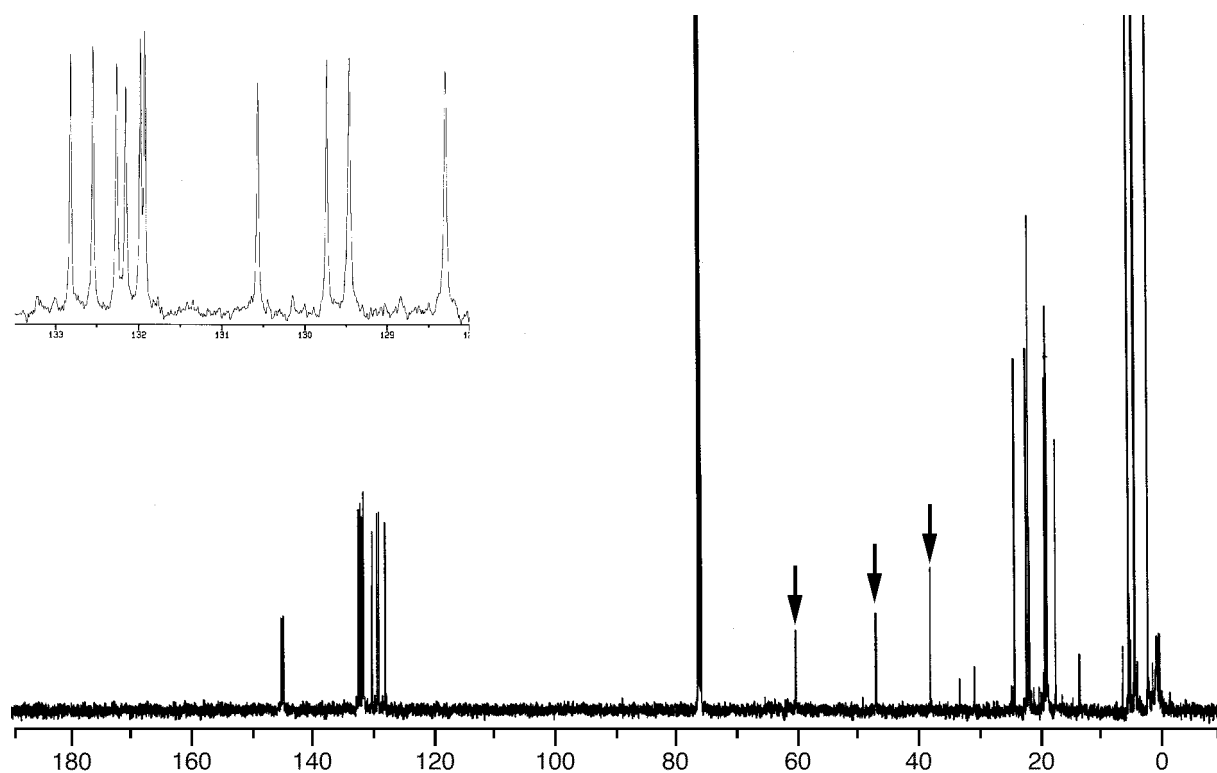


Abbildung 12.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt) des 1,3-Diborolans **21** bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome, der Insert zeigt den Bereich von 128-134 ppm.

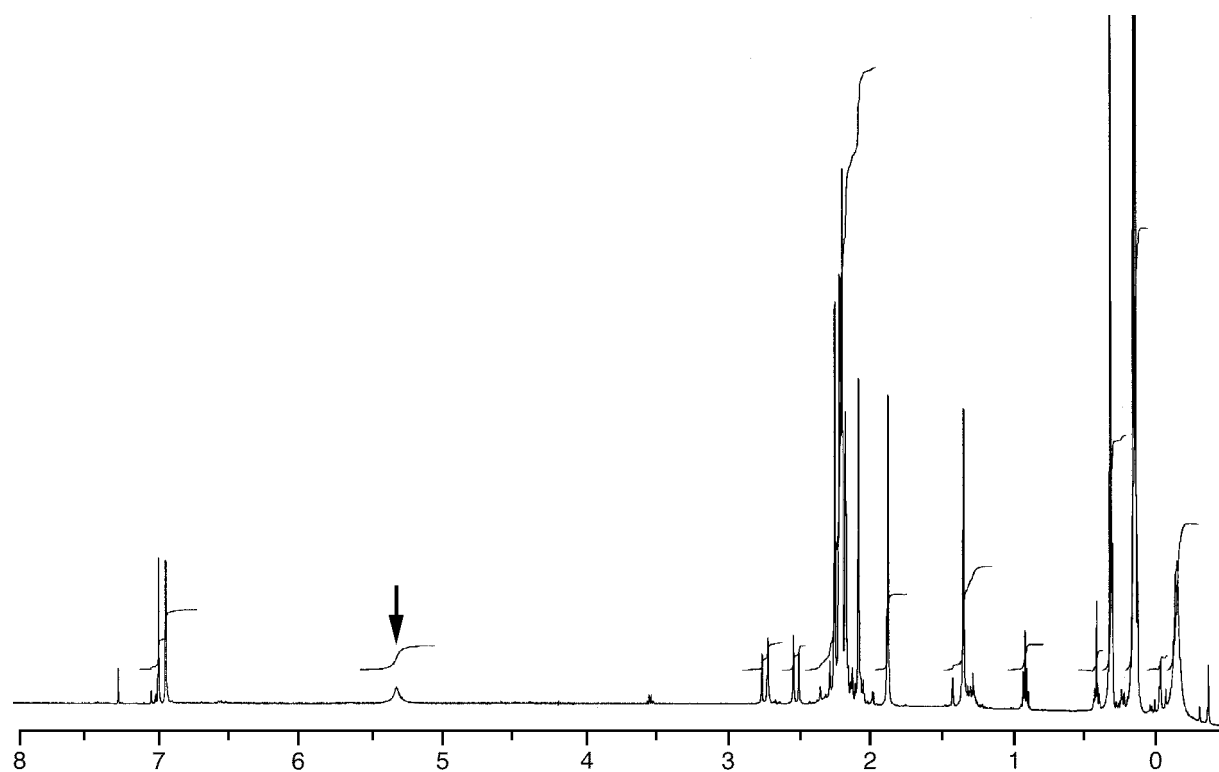


Abbildung 13.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) des 1,3-Diborolans **21** bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Der Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen Wasserstoffatoms.

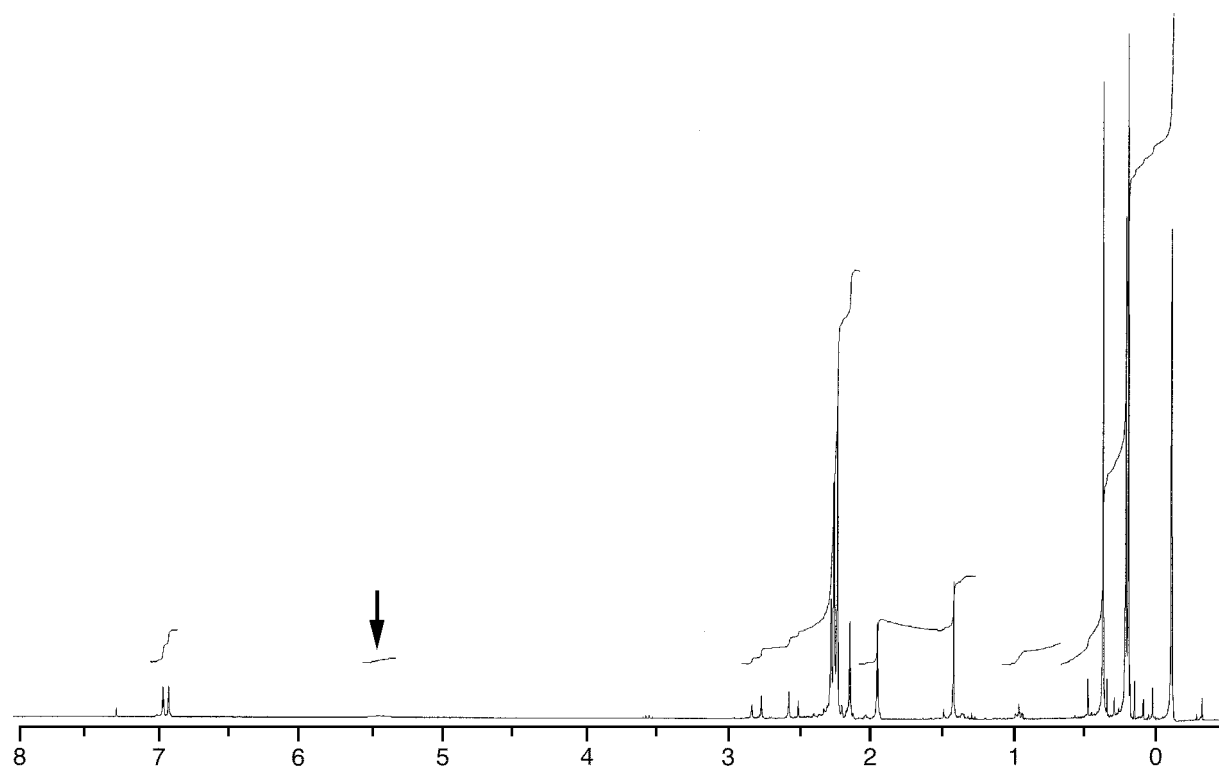
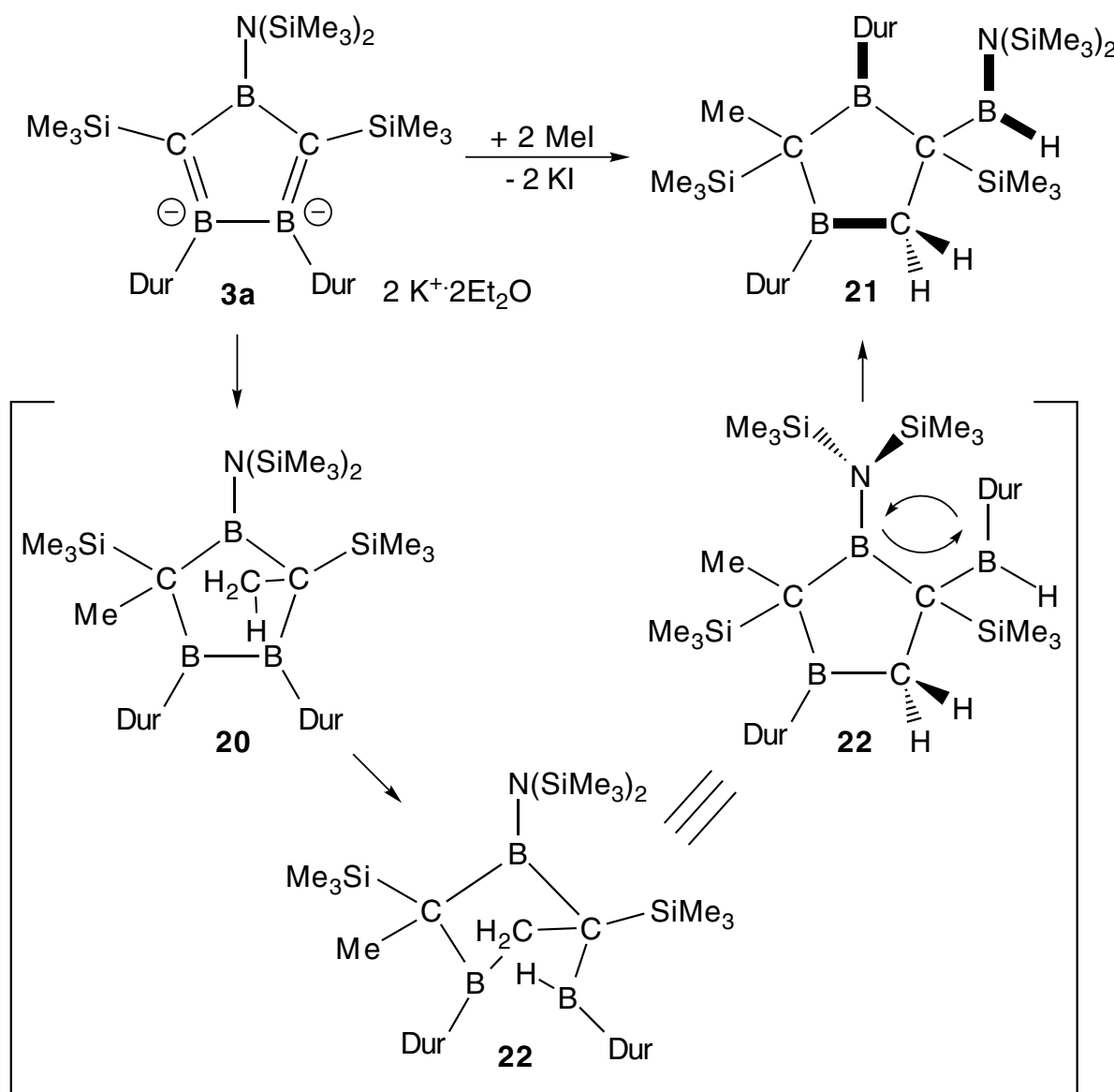


Abbildung 14.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) des 1,3-Diborolans **21** bei  $27\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Der Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen Wasserstoffatoms.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **21** zeigt Signale bei 88 und 50 ppm im Verhältnis 2:1. Das Signal bei 88 ppm ist charakteristisch für dreifach koordinierte Boratome, die keine Donor-Substituenten tragen und kann somit den beiden Ring-Boratomen zugeordnet werden. Chemische Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwischen 40-50 ppm sind typisch für Boratome, die eine Aminogruppe haben. Das Signal bei 50 ppm kann dem Boratom, mit dem Amino-bis(trimethylsilyl)-Substituenten zugeordnet werden.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen wie man erwarten kann vier Signale für Trimethylsilylgruppen. Das Signal einer Trimethylsilylgruppe ist bei tiefer Temperatur ( $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) verbreitert, was auf eine gehinderte Rotation zurückzuführen ist. Für die Gerüst-Kohlenstoffatome sieht man drei Signale bei 39.0, 48.4 und 61.4 ppm, wobei das Signal bei 39.0 ppm im gekoppelten NMR-Spektrum zu einem Triplett aufspaltet. Für die *ortho*- und *meta*-Methylgruppen der Durylreste sieht man acht und im Bereich der  $\text{sp}^2$ -C-Atome zwölf Signale mit chemischen Verschiebungen für *ipso*-Kohlenstoffatome, die charakteristisch sind für Duryl-Substituenten, die an ungeladene Boratome gebunden sind.

Für die Bildung des 1,3-Diborolans **21** durch Umsetzung von **3a-2K $\cdot$ 2Et $_2$ O** mit 2 Äquivalenten Methyljodid schlagen wir folgenden Mechanismus vor (neugeknüpfte Bindungen in **21** sind fett eingezeichnet).

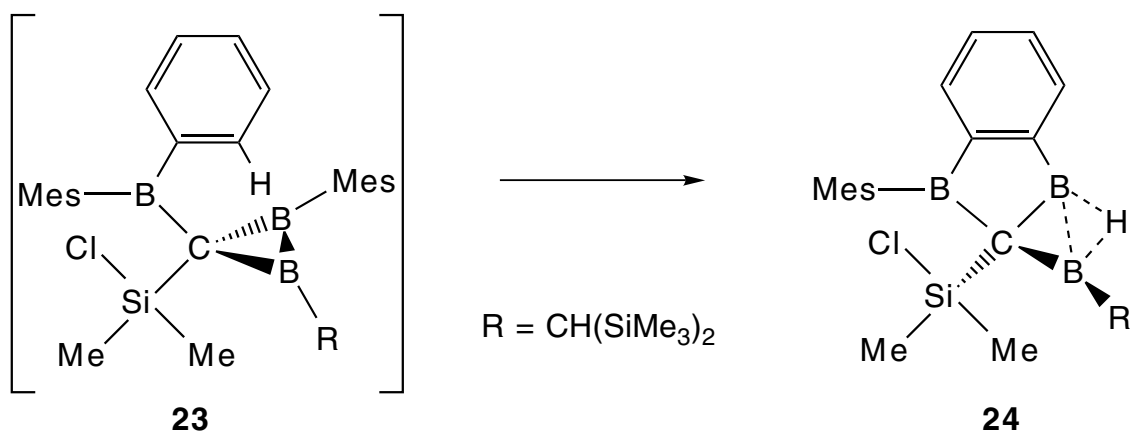


Das Dianion **3a** dürfte mit Methyljodid zunächst zum 1,2,4-Triboracyclopentan **20** reagieren. Dafür spricht das Auftreten einer intensiv gelben Fluoreszenz am Anfang der Reaktion, die bei allen im Rahmen meiner Dissertation synthetisierten 1,2,4-Triboracyclopentanen **5** beobachtet wird. Erst beim Stehen bei RT entfärbt sich die Lösung.

Die B-B-Bindung des Gerüsts von **20** gehört zu einem Diboran(4) ohne Donor-Substituenten an den Boratomen, enthält also zwei starke Elektronenmangelzentren. Wechselwirkung dieser Boratome mit der C-H-Bindung der Methylgruppen an benachbarten Gerüst-C-Atomen setzt das Elektronendefizit herab. Der Extremfall dieser Wechselwirkung ist die C-H-Insertion in die B-B-Bindung. D. Schweikart<sup>[25]</sup> erhielt bei der Umsetzung eines Lithium-diboriranids mit Dichlor-



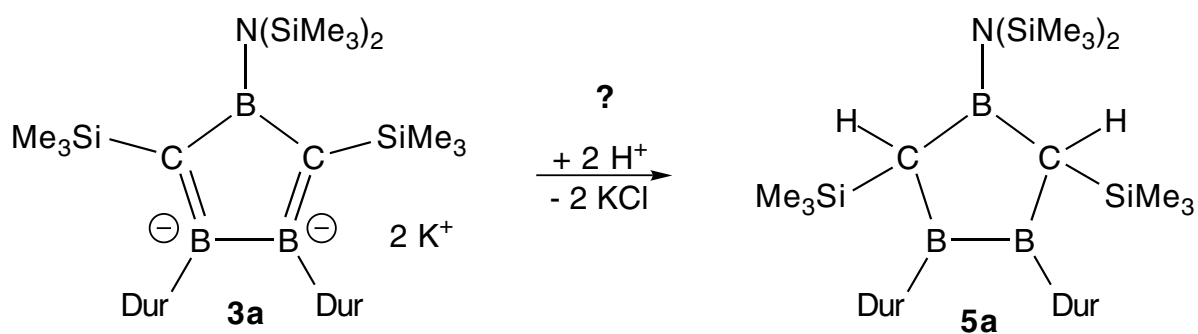
phenylboran das Diboraindan **24**, dessen Bildung sich durch die Insertion einer *ortho*-C-H-Bindung in die B-B-Bindung des Diborirans **23** erklären lässt.



Doppelte 1,3-Wanderung eines Durylsubstituenten und der Bis(trimethylsilyl)-aminogruppe in **22** liefert **21** (siehe Formelschema auf Seite 40).

### 3.2.4 Reaktionen des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens 3a mit Säuren

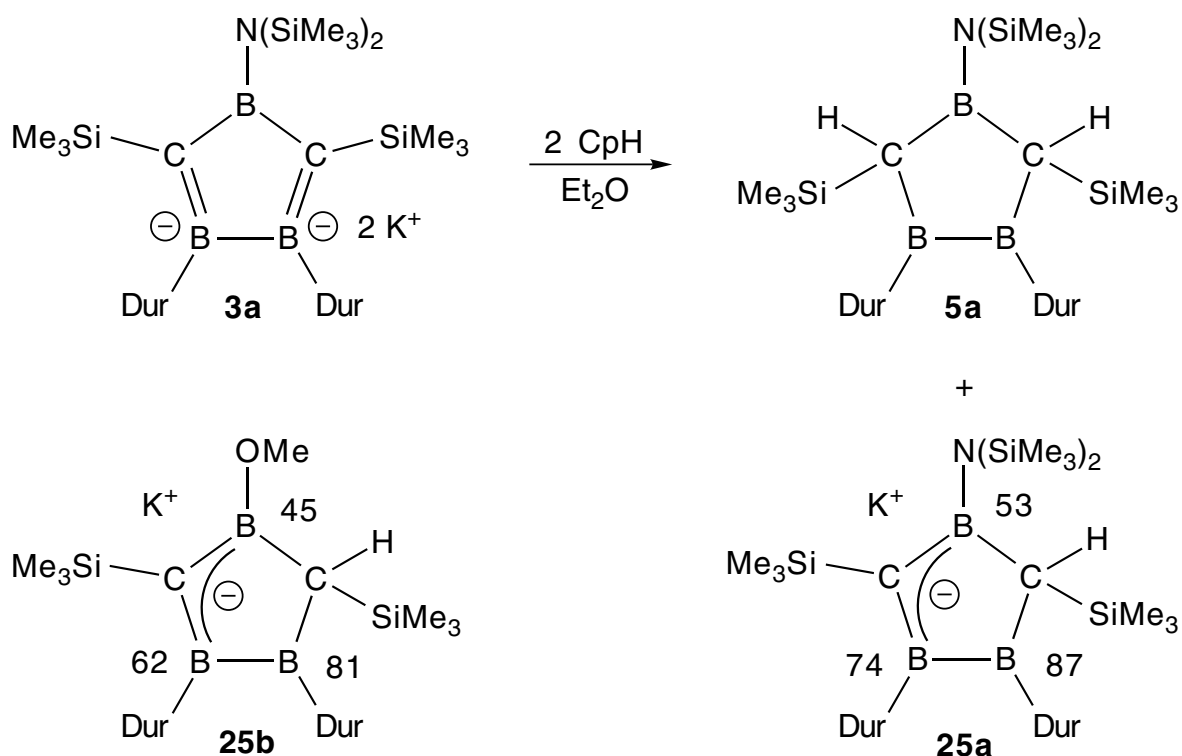
Durch Umsetzung von **3a** mit 2 Äquivalenten einer C-H-aciden Verbindung wie Cyclopentadien (CpH) oder durch Protonierung mit HCl könnte das 1,2,4-Triboracyclopentan **5a** zugänglich werden.



### 1.) Reaktion von **3a** mit Cyclopentadien.

Eine NMR-Probe von **3a** in Diethylether wird mit frisch destilliertem CpH bei -60 °C versetzt. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt Signale bei 101, 87, 74, 62, 53, 28 (mit einer Hochfeldschulter bei ca. 22 ppm) und 2 ppm (Verhältnisse ungefähr 2:2:2:2:1:1). Die Maxima der Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum lassen sich aufgrund der schlechten Auflösung schwer zuordnen. Die Signale bei 101 und 87 ppm lie-

gen im Bereich der chemischen Verschiebungen von Diboranen(4), die keine Donor-Substituenten an den Boratomen tragen. Dem Signal bei 101 ppm kann wegen der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung zu dem auf anderem Weg erhaltenen **5a** mit 94 ppm (siehe Kapitel 3.2.5, Seite 43) dem diprotonierten **3a** zugeordnet werden. Das Signal bei 62 ppm liegt im Bereich von Boratomen, die Amino-Gruppen tragen und kann ebenfalls wegen der Ähnlichkeit der Verschiebung zu **5a** (60 ppm) dem zweifach protonierten **3a** zugeordnet werden. Die Signale bei 87, 62 und 53 ppm etwa im Verhältnis 1:1:1 könnten wegen ihrer Analogie zu **25b** auf Bildung der monoprotonierten Verbindung **25a** hindeuten. Das Monoanion **25b** entsteht bei der Reaktion von **3b** mit Feuchtigkeitsspuren in THF oder Toluol, seine Konstitution folgt aus den NMR-spektroskopischen Verschiebungen von 81, 62 und 45 ppm (Verhältnis 1:1:1).

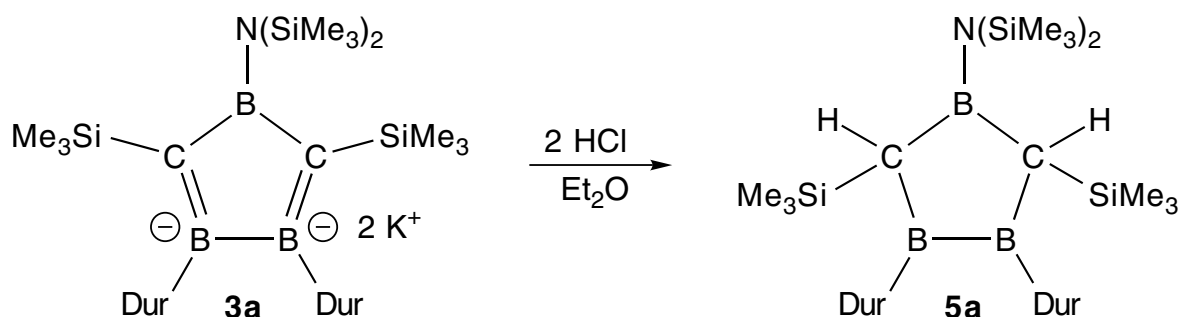


Bei einer präparativen Umsetzung von **3a** mit 2 Äquivalenten CpH in Diethylether zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs Signale bei 60.3 und 66.0 ppm, die charakteristisch sind für ein Isomerengemisch von **5a** (siehe Kapitel 3.2.5, Seite 43). Diese Deutung wird gestützt durch Signale bei 149.0 und 152.0 ppm im Bereich für *ipso*-Kohlenstoffatome, die an dreifach koordinierte Boratome gebunden sind.

Versuche, das Produktgemisch durch Kristallisation aus Toluol zu reinigen, blieben aufgrund einer zu geringen Substanzmenge erfolglos.

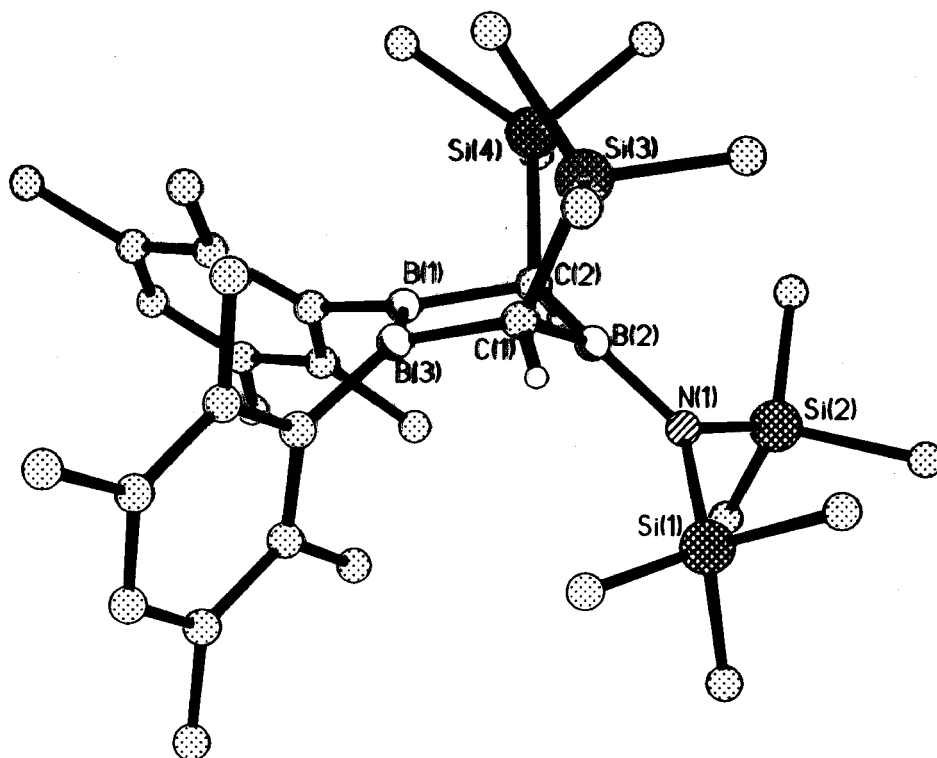
### 3.2.5 Synthese der 4-Bis(trimethylsilylamio)-1,2,4-triboracyclopentane *cis*-, *trans*-5a und Charakterisierung

**3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** reagiert mit 2 Äquivalenten HCl in Diethylether bei -90 °C zu einem Gemisch von Produkten, denen wir aufgrund ihrer <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten die Konstitution der beiden *cis*- und *trans*-Isomere **5a** zuordnen. Die Struktur von **cis-5a**, das in Form gelb-grün fluoreszierender Quader aus Pentan auskristallisiert, folgt aus dem Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse.



Der aus Pentan ausgefallene gelb-fluoreszierende Feststoff wird in reichlich Pentan gelöst, nach etwa einem Tag kristallisieren bei -34 °C gelbe Quader aus. Ein Kristall wurde von Herrn T. Ablelom<sup>[26]</sup> auf einer Glaskapillare befestigt und bei -60 °C mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen.

Die Abbildung 15 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, die Tabelle 6 - Tabelle 8 fassen die wichtigsten Bindungabstände [pm] und Winkel [°] zusammen.

Abbildung 15. Struktur von **cis-5a** im Kristall.Tabelle 6. Wichtige Bindungsabstände [pm] von **cis-5a**.

Atome	Abst. [pm]	Atome	Abst. [pm]	Atome	Abst. [pm]
N1-Si2	176.0(2)	C1-Si3	183.3(3)	B2-B3	173.6(4)
C2-Si4	192.1(3)	N1-Si1	178.1(2)	N1-B1	144.8(4)
B1-C1	159.0(4)	B2-C1	153.9(4)	C1-H1	89(3)
B2-C14	157.5(4)	C2-B3	158.0(4)	C2-H2	95(3)
B3-C4	156.1(4)	B1-C2	159.9(4)		

Tabelle 7. Wesentliche Bindungswinkel [°] von **cis-5a**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
B1-N1-Si1	122.2(2)	N1-B1-C1	122.1(3)
C1-B1-C2	111.6(2)	B2-C1-Si3	129.4(2)
C1-B2-B3	108.2(2)	B3-C2-B1	100.0(2)
B1-C2-Si4	134.0(2)	C4-B3-C2	127.4(3)
C2-B3-B2	105.1(2)	N1-B1-C2	125.0(3)
B2-C1-B1	97.9(2)	B1-C1-Si3	109.8(2)
B3-C2-Si4	102.5(2)	C4-B3-B2	127.3(3)

Tabelle 8. Wichtige Torsionswinkel [°] von **cis-5a**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
B1-C1-B2-B3	-28.6(3)	B1-C2-B3-B2	16.6(3)
C1-B2-B3-C2	8.1(3)	Si1-N1-B1-C1	15.7(4)
Si1-N1-B1-C2	-150.7(2)	C2-B1-C1-B2	43.0(3)
C2-B1-C1-Si3	-94.0(2)		

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **cis-5a** werden gemeinsam mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** in Kapitel 4.3 ab Seite 67 diskutiert.

NMR-Daten der *cis*- und *trans*-4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triboracyclopentane **5a**.

Die Abbildung 16 - Abbildung 20 zeigen die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Isomerengemischs von **cis-5a** und **trans-5a**, sowie die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **cis-5a**.

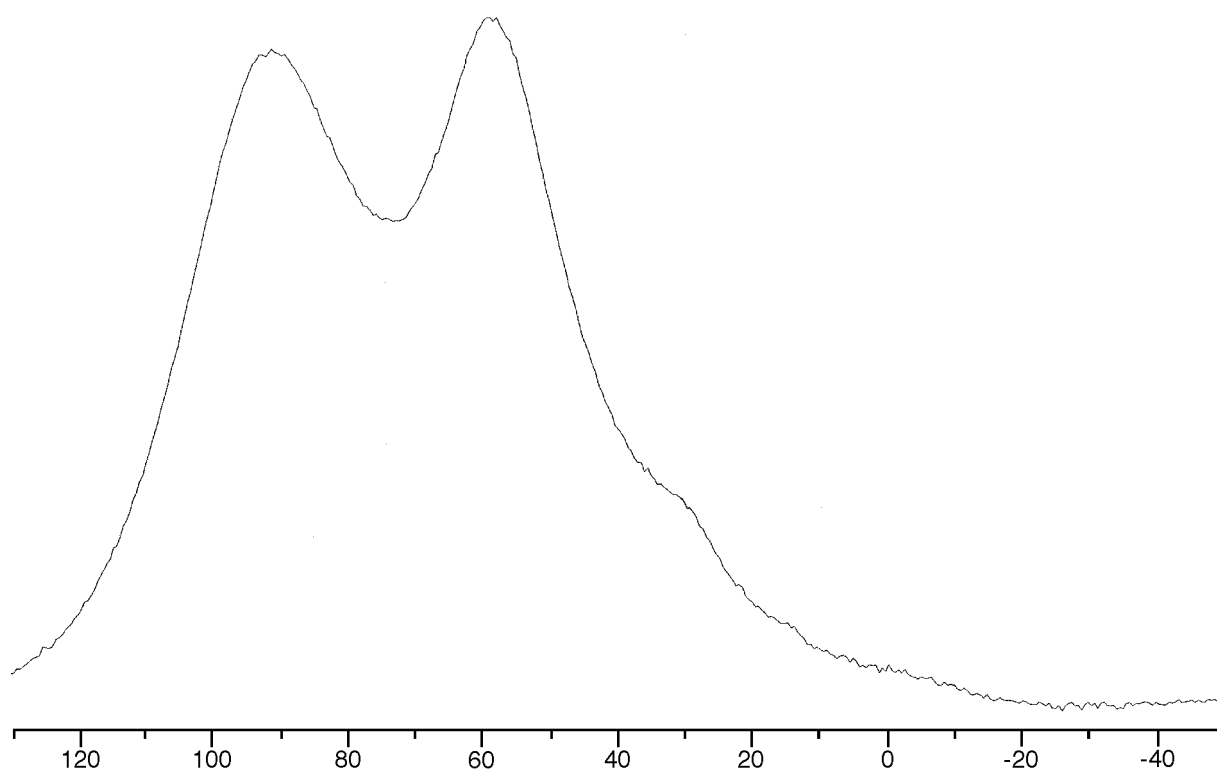


Abbildung 16.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) bei 25 °C des Isomerengemischs **cis**- und **trans-5a**.

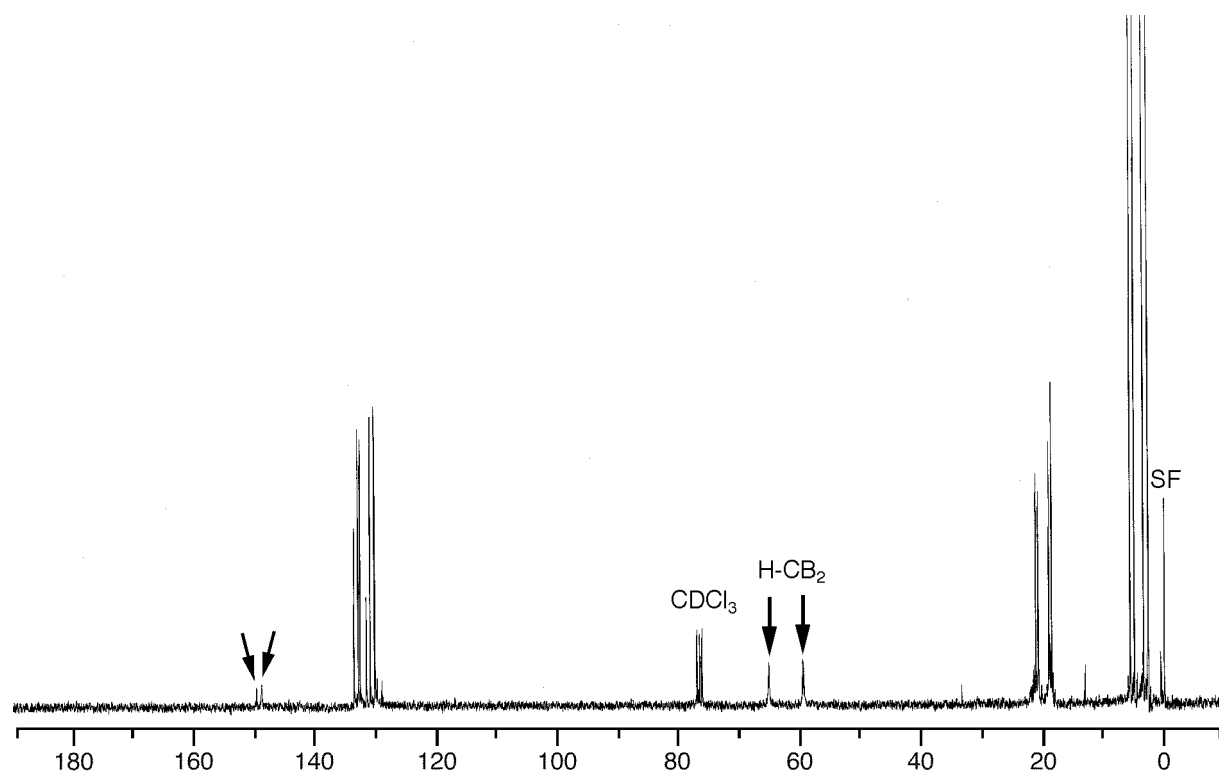


Abbildung 17.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **cis-** und **trans-5a** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

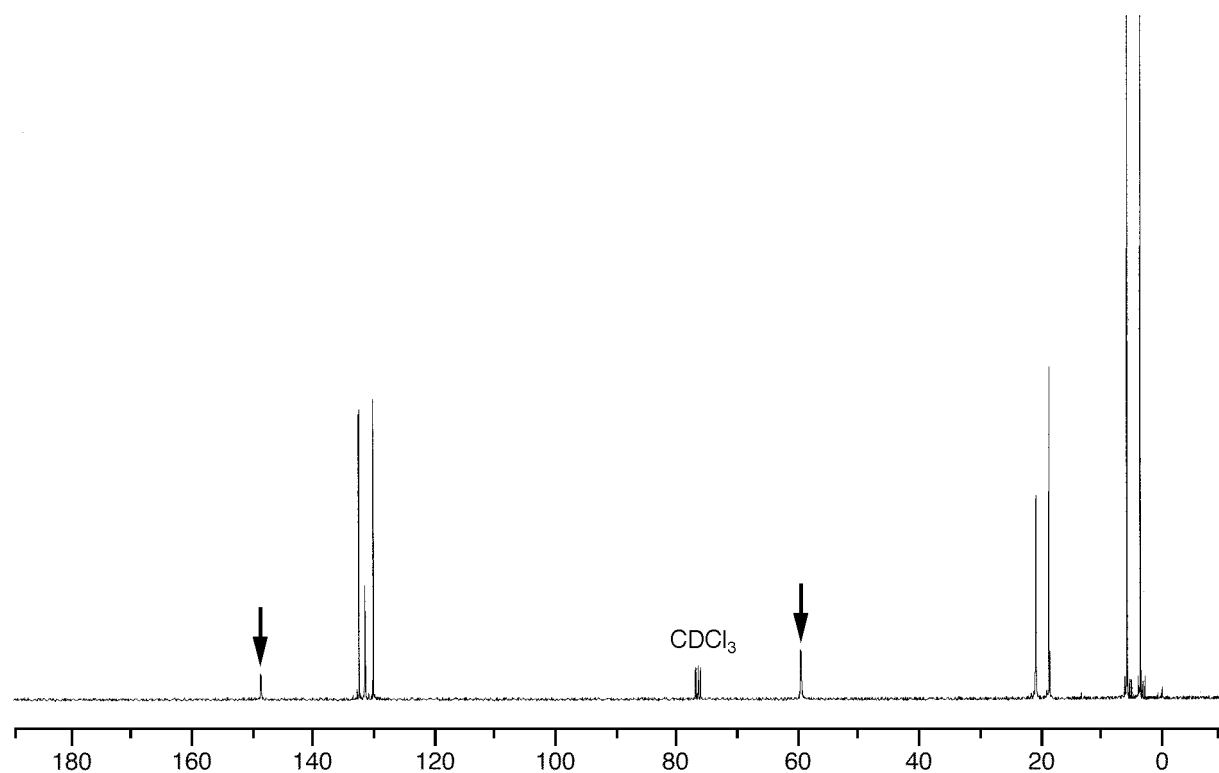


Abbildung 18.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **cis-5a** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ . Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

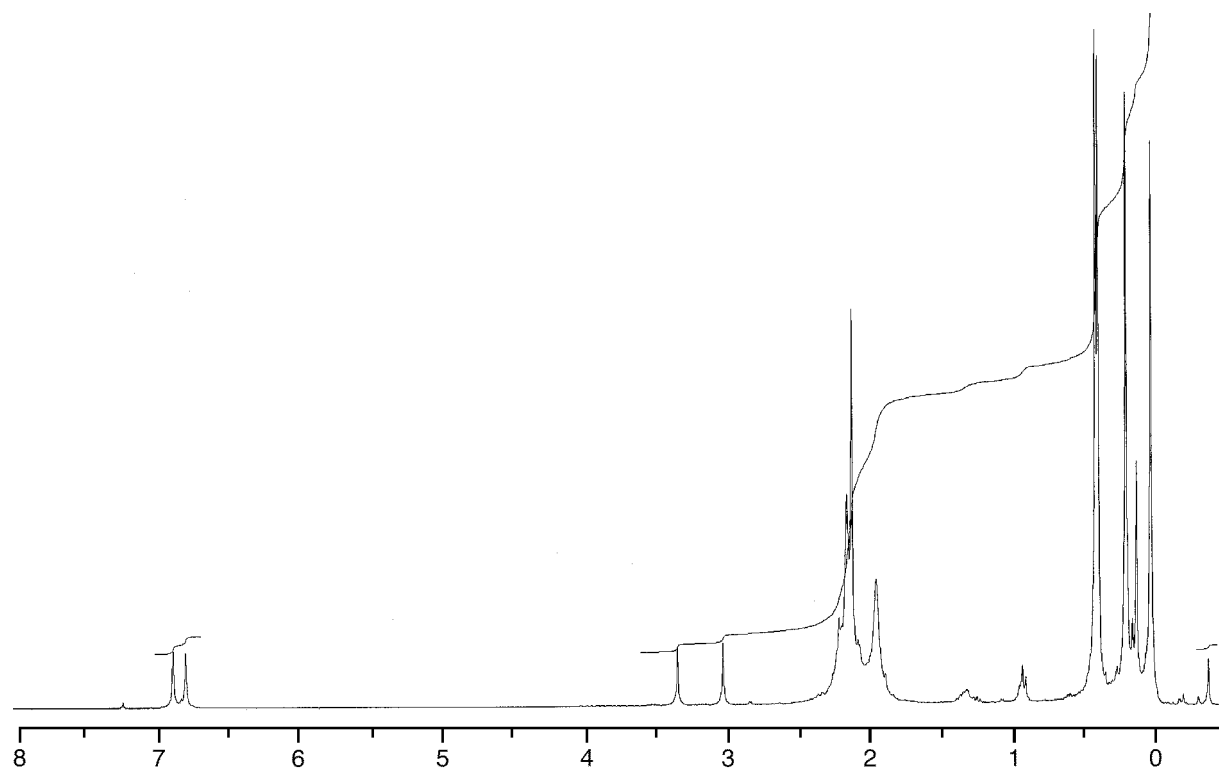


Abbildung 19.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) des Isomerengemischs **cis-** und **trans-5a**.

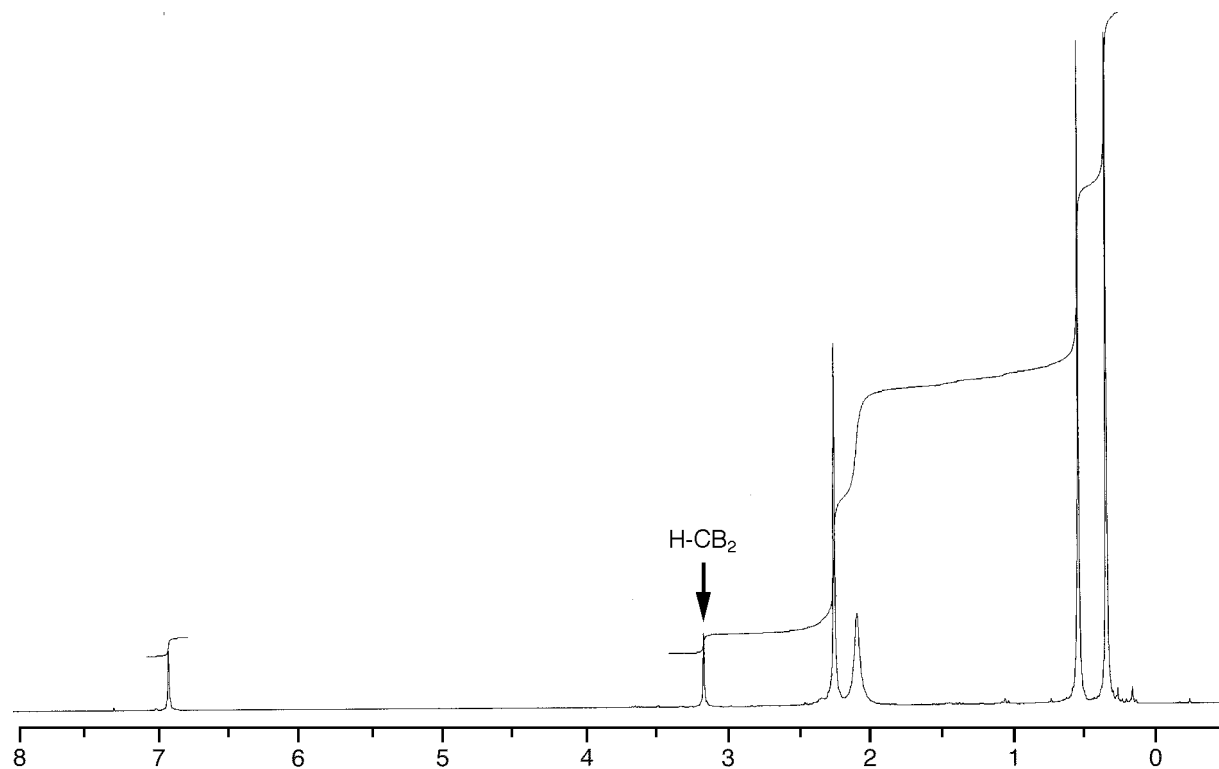


Abbildung 20.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$  des aus Pentan kristallisierten 1,2,4-Triboracyclopentans **cis-5a**.

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts der Umsetzung von **3a-2K $\cdot$ 2Et $_2$ O** mit 2 Äquivalenten HCl zeigen einen verdoppelten Satz an Signalen. Durch Kristallisation aus Pentan erhält man **cis-5a**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist. Die *cis*-Verbindung zeigt ein Signal im Bereich für Gerüst-Kohlenstoffatome bei 60.1 ppm ( $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 99.7$  Hz) und ein Signal für *ipso*-C-Atome, die an dreifach koordinierte Boratome gebunden sind, bei 149.0 ppm. Die beiden an die Gerüst-Kohlenstoffatome gebundenen Trimethylsilylgruppen ergeben Signale bei 3.7 ppm, die Trimethylsilylgruppen an der Amino-Gruppe bei 5.9 ppm.

Die beiden Wasserstoffatome der Gerüst-C-Atome führen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem breiten Singulett bei 3.13 ppm.

Die chemischen Verschiebungen von **trans-5a** ergeben sich durch Vergleich der Spektren des Isomerengemischs mit den NMR-Daten der reinen Verbindung **cis-5a**. Bislang konnte die *trans*-Verbindung durch Kristallisation nur angereichert, aber nicht in NMR-spektroskopischer Reinheit erhalten werden. Ähnlich wie bei **cis-5a** zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale im Bereich für Trimethylsilylgruppen (3.7, 5.9 ppm), ein Signal für die Gerüst-C-Atome bei 65.6 ppm ( $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 106.2$  Hz) und ein Signal für die beiden *ipso*-C-Atome bei 149.7 ppm. Die beiden an die Gerüst-C-Atome gebundenen H-Atome führen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu Signalen bei 3.31 ppm.

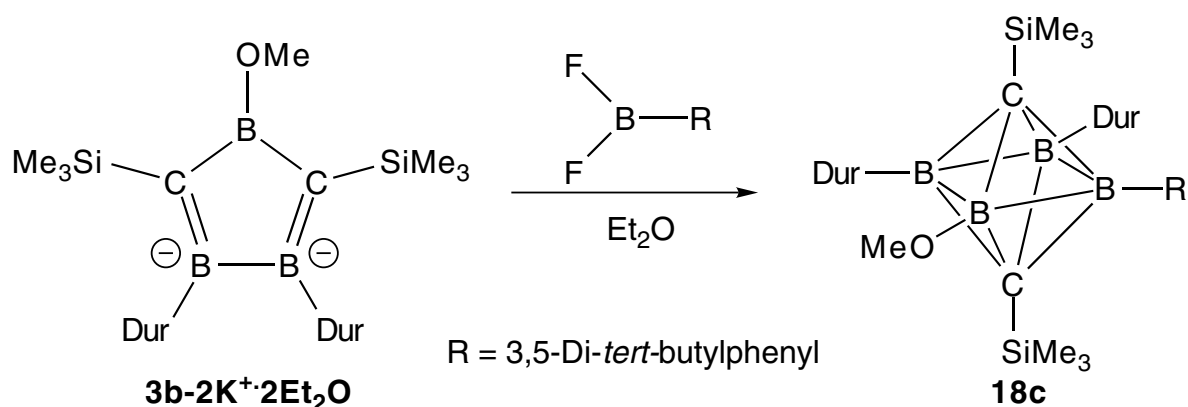
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **cis-5a** zeigt zwei Signale bei 92 und 60 ppm (Verhältnis 2:1). Das Signal bei 92 ppm kann den beiden benachbarten Boratomen zugeordnet werden, die keinen Donorsubstituenten tragen, das Signal bei 60 ppm dem Boratom mit der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe. Die chemischen Verschiebungen der Boratome von **cis-5a** unterscheiden sich nicht von denen des durch Kristallisation angereicherten **trans-5a**.

### 3.3 Umsetzungen des 4-Methoxy-1,2-diborata-4-boracyclopentadiens 3b

#### 3.3.1 Reaktionen des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens 3b mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-difluorboran

Durch Umsetzung des Dianions **3b** mit geeigneten Dihalogenboranen könnten sich Dicarbahexaborane(6) mit funktionellen Gruppen an den Boratomen aufbauen lassen.





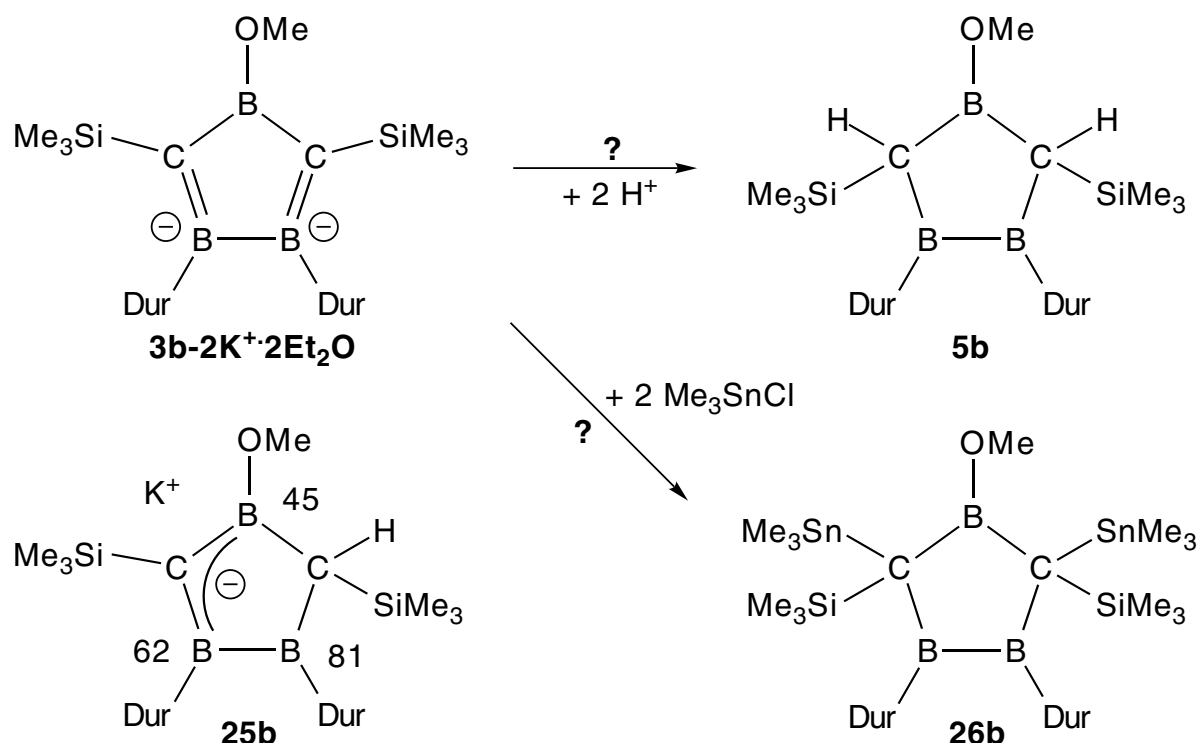
Eine auf  $-58\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte NMR-Probe des Dianions **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** wurde mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran versetzt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs zeigt Signale bei 42, 27, 6, -5, -26 (Verhältnisse etwa 4:2:2:1:1). Das Signal bei 27 ppm kann überschüssigem 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran zugeordnet werden, für die restlichen Signale ist eine Zuordnung schwierig, da das Produktgemisch sehr uneinheitlich ist. Auf weitere Umsetzungen wurde daher verzichtet.

### 3.3.2 Reaktionen des 4-Methoxy-1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens **3b** mit Trimethylchlorstannan und Cyclopentadien

Durch Umsetzung des Dianions **3b** mit Säuren sollte das 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentadien **5b** erhalten werden, dessen Methoxygruppe am Boratom zwischen den Kohlenstoffatomen gegen andere funktionelle Gruppen ausgetauscht werden könnte (siehe Formelschema auf Seite 50).

Zu einer NMR-Probe von **3b** in Diethylether wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  Trimethylchlorstannan als Feststoff zugegeben. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale bei 94, 83, 64, 54, 37, 31 und 19 ppm etwa im Verhältnis 4:1:1:2:1:2:1. Die Signale bei 94 und 54 ppm (Verhältnis 2:1) könnten auf die Bildung eines 1,2,4-Triboracyclopentans zurückzuführen sein. 94 ppm ist eine chemische Verschiebung, die man für Diborane(4) ohne Donor-Substituenten an den Boratomen erwartet, das Signal bei 54 ppm liegt im Bereich von Boratomen, die Alkoxy-Gruppen tragen.  $\delta^{11}\text{B} = 31$  und 19 ppm im Verhältnis 2:1 entspricht den chemischen Verschiebungen der Boratome des Methoxycarborans **1c**, das durch Reoxidation von **3b**<sup>[3]</sup> zum Carboran entstanden sein dürfte. Die Signale bei 83, 64 und 37 ppm (Verhältnis 1:1:1) ähneln den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten des Monoanions **25b** (siehe Kapitel 3.3.3, Seite 51), das bei der

zufälligen Reaktion von **3b** mit Feuchtigkeitsspuren in THF erhalten wurde, mit chemischen Verschiebungen für Boratome bei 81, 62 und 45 ppm.



Bei weiteren Umsetzungen des Dianions **3b** mit einem Überschuß Trimethylchlorstannan traten Signale bei 94 und 55 ppm im Verhältnis von ca. 2:1 auf und Signale des Methoxycarborans **1c** bei 31 und 19 ppm. Auf Umsetzungen im präparativen Maßstab wurde verzichtet, da sich **1c** durch Kristallisation aus Reaktionsgemischen schwer abtrennen läßt. Da kein <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts aufgenommen wurde, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob das Trimethylchlorstannan bei der Umsetzung mit **3b** als Säure gewirkt und **5b** ergeben hat, oder ob es als Elektrophil zu **26b** reagiert hat.

Die Umsetzung von **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** mit 2 Äquivalenten CpH liefert nach dem Aufarbeiten einen gelben Feststoff mit Signalen für Boratome bei 96 und 54 ppm, sowie mit zwei Signalen geringer Intensität bei 30 und 0 ppm (Verhältnisse etwa 28:14:3:1). Eine chemische Verschiebung für Boratome bei 96 ppm ist typisch für Diborane(4) ohne Donor-Substituenten an den Boratomen, das Signal bei 54 ppm für Boratome die Methoxygruppen tragen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind Signale im Bereich für Trimethylsilylgruppen bei 2.5 ppm, drei breite Signale bei 19.0, 19.3 und 20.2 im Bereich der *ortho*- und *meta*-

CH<sub>3</sub>-Gruppen, ein Signal bei 54.6 ppm, ein intensiveres Signal im Bereich für Arylgruppen und ein breites Signal bei etwa 150 ppm zu sehen. Dieses Signal ist charakteristisch für *ipso*-C-Atome von Arylgruppen, die an dreifach koordinierte Boratome von Diboranen(4) gebunden sind.

Bei einer weiteren Umsetzung wurde zu einer Lösung von **3b** in Diethylether bei -62 °C CpH im Überschuß (ca. 4 Äquivalente) zugegeben, flüchtige Bestandteile wurden aber bei -10 °C im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind im Bereich für Trimethylsilylgruppen drei Signale, für *ortho*- und *meta*-CH<sub>3</sub>-Gruppen acht Signale und Signale bei 48.7, 53.7 (breit), 54.7. Das scharfe, intensive Signal bei 105.9 ppm ist auf das bei der Protonierung entstehende Cyclopentadienyl-Anion<sup>[27]</sup> zurückzuführen. Im Arylbereich sieht man elf Signale, bei 150 ppm ein breites Signal und zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei 156.9 und 159.3 ppm. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome zu der zufällig erhaltenen monoanionischen Verbindung **25b** (siehe hierzu Kapitel 3.3.3 ab Seite 51) mit zwei Signalen für *ipso*-C-Atome bei 160.5 und 157.4 ppm, einem Signal für die Methoxygruppe bei 54.4 ppm und zwei Signalen für die Trimethylsilylgruppen bei 3.2 und 3.5 ppm, kann davon ausgegangen werden, daß bei der Protonierung mit CpH unter diesen Reaktionsbedingungen ein Gemisch des Monoanions **25b** und der zweifach protonierten Verbindung **5b** entsteht.

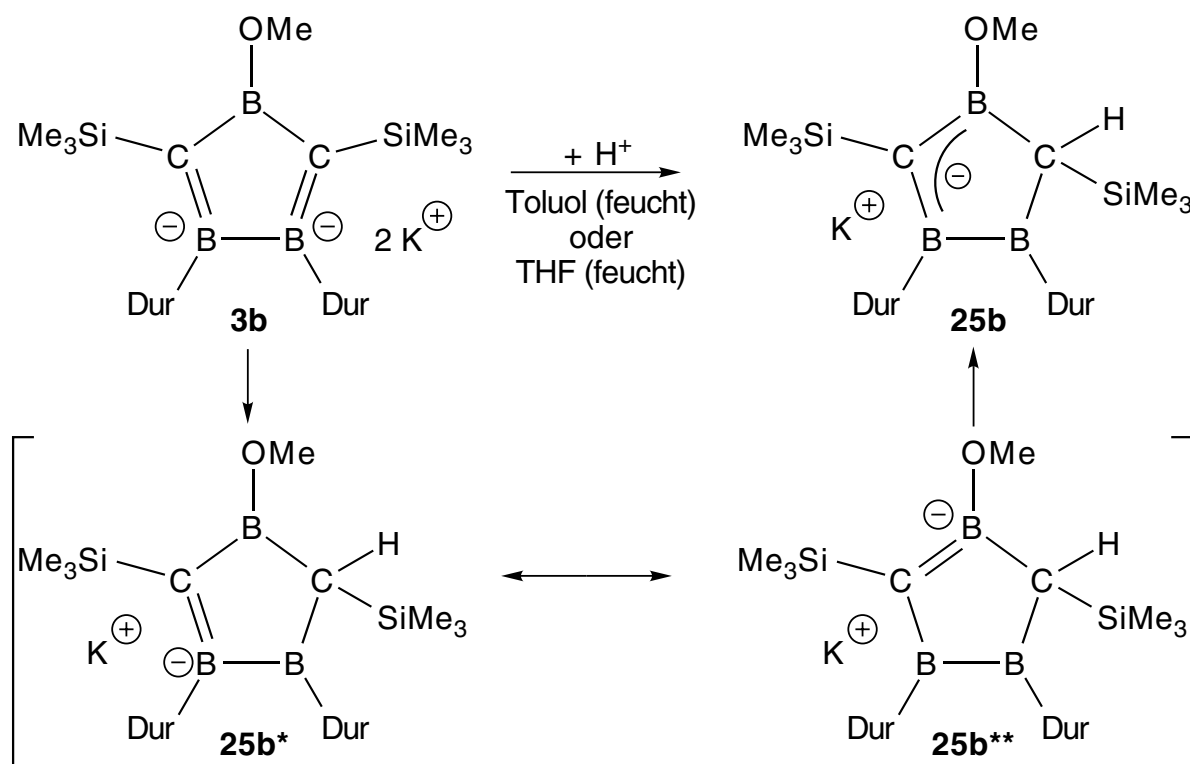
Demgegenüber sind im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum Signale bei 96 und 53 ppm zu sehen, wie man sie für die diprotonierte Verbindung erwarten würde, und Signale geringer Intensität bei 31 und 2 ppm. Da die Probe mehrere Tage bis zur Messung des <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums bei RT stand, hat das Monoanion **25b** wahrscheinlich mit THF oder überschüssigem CpH in der NMR-Probe zu **5b** reagiert.

Weitere Umsetzungen von **3b** mit CpH führten zu Produktgemischen, die bei der Zugabe von CpH im Überschuß oft Dicyclopentadien enthielten, das sich schlecht abtrennen läßt.

### 3.3.3 Synthese des 1-Borata-3,5-diboracyclopentens **25b** und NMR-spektroskopische Charakterisierung

Beim Versuch, das Dianion **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** – analog wie **3a** – aus Toluol zu kristallisieren, um Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen der überstehenden

Toluol-Lösung ein farbloser Feststoff erhalten. Aufgrund der NMR-Daten ordnen wir dem Produkt die Konstitution des Monoanions **25b** zu.



Später wurde bei einem Versuch, das Dianion **3b-2K<sup>+</sup>·2 Et<sub>2</sub>O** in THF zu lösen, ebenfalls ein Feststoff erhalten, der die gleichen chemischen Verschiebungen wie der aus Toluol erhaltene Feststoff **25b** aufweist.

Wie sich später herausstellte, ist die Monoprotonierung in beiden Fällen auf Feuchtigkeitsreste in den Lösungsmitteln zurückzuführen. Beim Lösen von **3b** in THF, das über Natrium-Kalium-Legierung oder Molsieb 4Å<sup>[28]</sup> aufbewahrt wird, findet keine Protonierung zu **25b** statt.

Die Abbildung 21 - Abbildung 23, zeigen die  $^{11}B$ -,  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren des Monoanions **25b**.

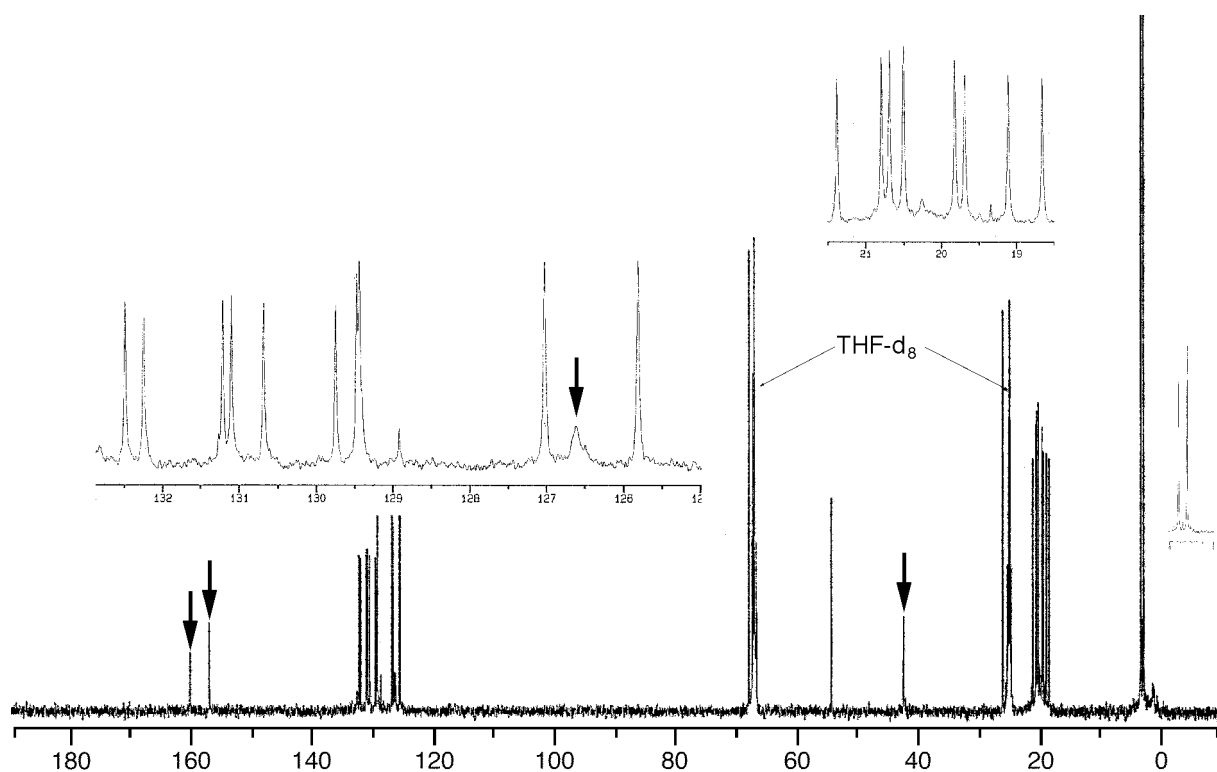


Abbildung 21.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) des Monoanions **25b** bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome, die Inserts zeigen die Bereiche von 0-1, 18.5-22.5 und 120-134 ppm.

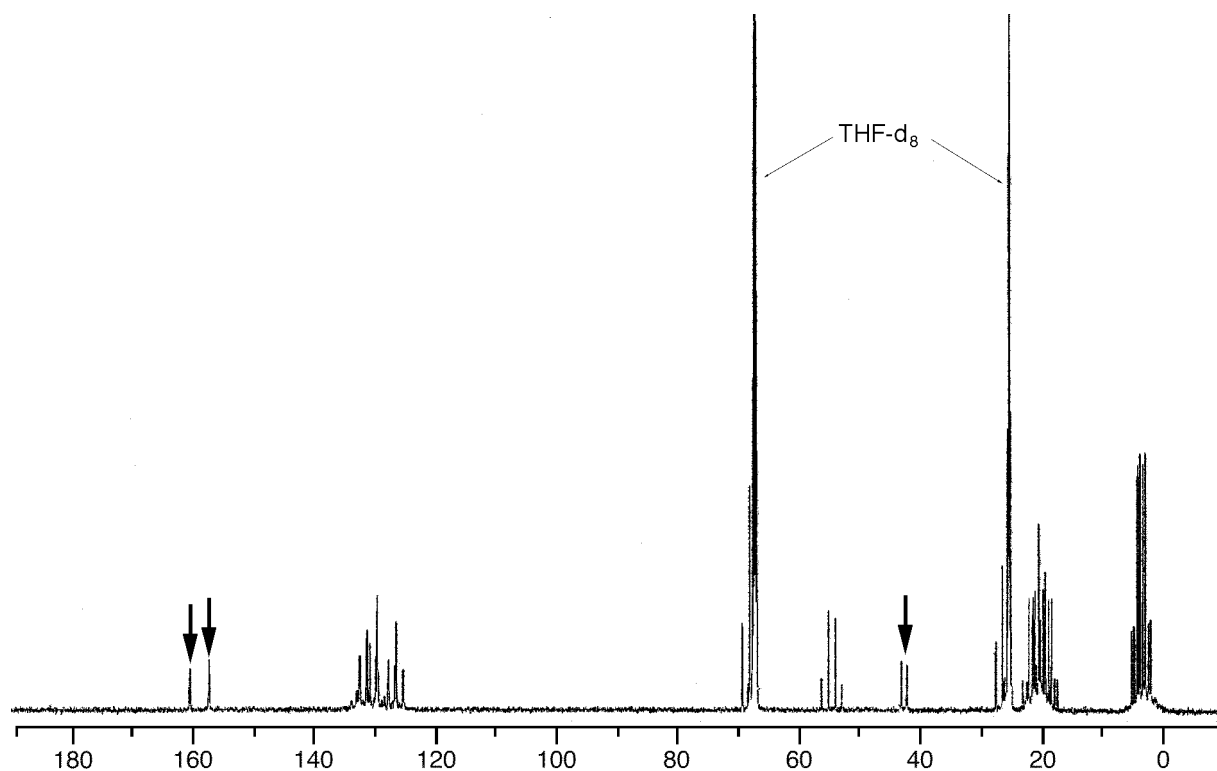


Abbildung 22.  $^1\text{H}$  gekoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) des Monoanions **25b** bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

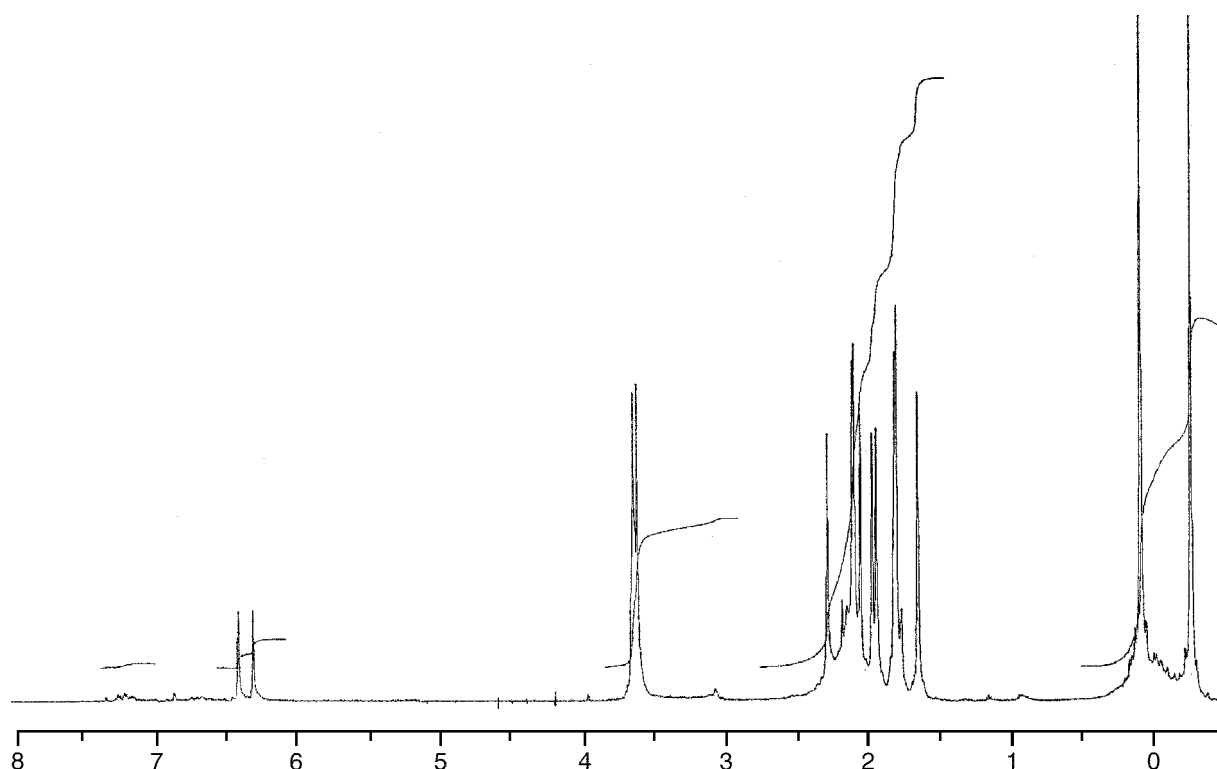
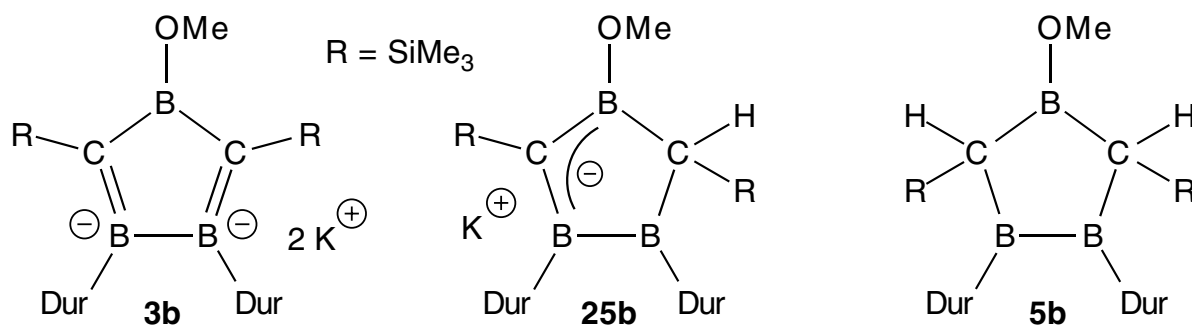
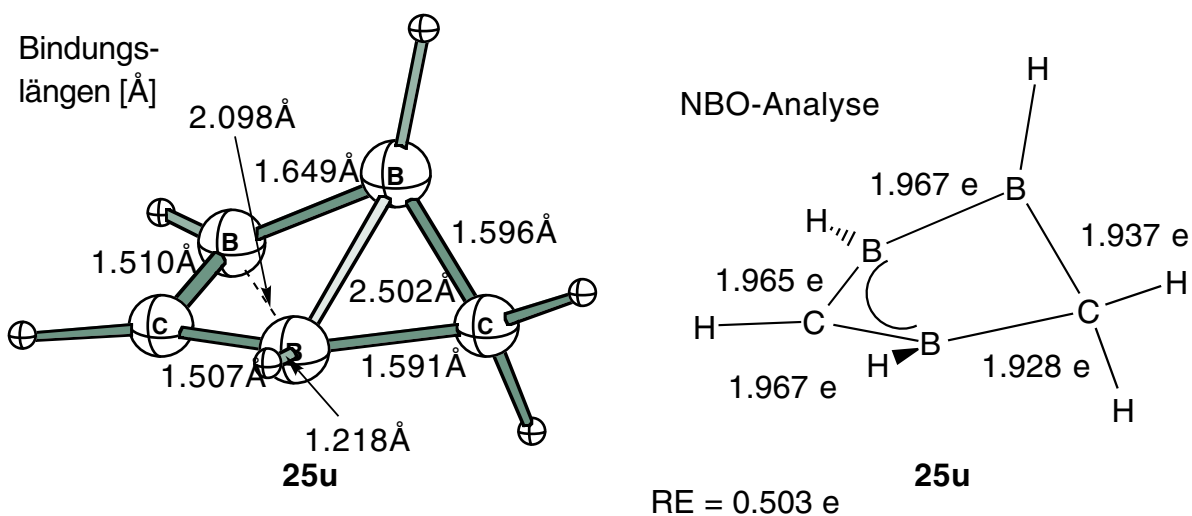
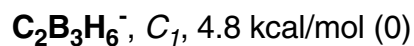


Abbildung 23.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) des Monoanions **25b** bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des zufällig erhaltenen Produkts **25b** zeigen zwei Signale im Bereich von Trimethylsilylgruppen, acht Signale für *ortho*- und *meta*- $\text{CH}_3$ -Gruppen von Durylsubstituenten, zehn intensivere Signale im Bereich von Arylgruppen und zwei Singulett für *ipso*-C-Atome. Für ein symmetrisches Produkt würde man nur ein Signal für Trimethylsilylgruppen, maximal vier Signale der *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ -Gruppen, maximal fünf Signale im Bereich von Aryl-Kohlenstoffatomen und ein Singulett für *ipso*-C-Atome erwarten. Die doppelte Anzahl der Signale zeigt die Bildung eines Produkts an, bei dem die beiden Duryl- und Trimethylsilyl-Substituenten eine unterschiedliche chemische Umgebung haben, wie bei der Reaktion von **3b** mit einem Proton zu erwarten.





GIAO-HF/6-31G\*//MP2(FU)/6-31G\*

Abbildung 24. Berechnete Bindungslängen und das Ergebnis der NBO-Analyse von **25u**.

Die Tabelle 9 stellt wesentliche NMR-Daten der neuen Verbindung **25b** denen von **3b**, **5b** und **25u** gegenüber.

Tabelle 9. Vergleich der wesentlichen NMR-Daten von **5b**, **3b**, **25b** und **25u**.

Gruppen	<b>3b</b> <sup>[a]</sup>	<b>25b</b> <sup>[b]</sup>	<b>25u</b>	<b>5b</b> <sup>[c]</sup>
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]				
SiMe <sub>3</sub> (1)	5.3	3.2	-----	3.0
SiMe <sub>3</sub> (2)	5.3	3.6	-----	3.0
OMe	55.9	54.5	-----	55.2
CBR <sup>1</sup> (1)	-----	42.5 (109.2 Hz)	19.2	50 (98.0 Hz)
CBR <sup>2</sup> (2)	98.9	(126.6, 128.9)	117.7	-----
<i>p</i> -H(1)	124.9	125.8	-----	129.3
<i>p</i> -H(2)	124.9	127.0	-----	129.3
<i>i</i> -C(1)	168.5	157.1	-----	149.2
<i>i</i> -C(2)	168.5	160.2	-----	149.2
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]				
B(1)-R	59	45	41.1	54
B(2)	59	62	65.3	95

B(3)	59	81	32.3	95
$\delta^1\text{H}$ [ppm]				
SiMe <sub>3</sub> (1)	-0.28	-0.30	_____	0.33
SiMe <sub>3</sub> (2)	-0.28	0.05	_____	0.33
H-CB <sub>2</sub>	_____	(2.08)	_____	(?)
O-CH <sub>3</sub>	3.88	3.61	_____	4.03
<i>p</i> -H(1)	6.36	6.31	_____	6.95
<i>p</i> -H(2)	6.36	6.41	_____	6.95

[a]: bei -80 °C, [b]: bei -70 °C; [c]: bei 25 °C.

Die *ipso*-Kohlenstoffatome des Dianions **3b** haben mit 168.5 ppm eine chemische Verschiebung, die charakteristisch ist für Arylkohlenstoffatome, die an negativ geladene Boratome gebunden sind. Ebenfalls typisch ist die chemische Verschiebung der *ipso*-C-Atome von Durylgruppen der neutralen Verbindung **5b** mit 149.2 ppm. Die beiden Singulets von **25b** haben chemische Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 157.1 und 160.2 ppm und sind somit im Vergleich zu **5b** um etwa 10 ppm entschirmt, aber im Vergleich zum Dianion **3b** um etwa 10 ppm abgeschirmt (Hochfeld-shift). Ein weiteres Kriterium für negative Ladung an den Boratomen ist die Abschirmung der *para*-Kohlenstoffatome (siehe auch Seite 24). Diese ist bei **25b** (125.8, 127.0 ppm) um durchschnittlich 2 ppm kleiner als bei der neutralen Verbindung **5b**, aber auch wiederum etwa 2 ppm größer als beim Dianion **3b**.

Im Bereich der Gerüst-Kohlenstoffatome von 1,2,4-Triboracyclopentanen (siehe hierzu Kapitel 4.6 ab Seite 87) zeigt **25b** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Signal bei 42.5 ppm, das im <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 109.2$  Hz aufspaltet. Für **25u** wird eine chemische Verschiebung für dieses Gerüst-Kohlenstoffatom von 19.2 ppm berechnet; die Abweichung ist auf die unterschiedliche Substitution des Kohlenstoffatoms (eine Trimethylsilylgruppe anstelle eines Wasserstoffatoms) zurückzuführen. Die Gerüst-Kohlenstoffatome von **5b** haben eine Verschiebung von 50 ppm ( $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 98.0$  Hz). Für Verbindung **25b** mit lokalisierter Doppelbindung (**25b\*** in dem Formelschema auf Seite 50) zwischen dem Bor- und Kohlenstoffatom würde man für das sp<sup>2</sup>-C-Atom eine ähnliche chemische Verschiebung wie für die beiden Gerüst-



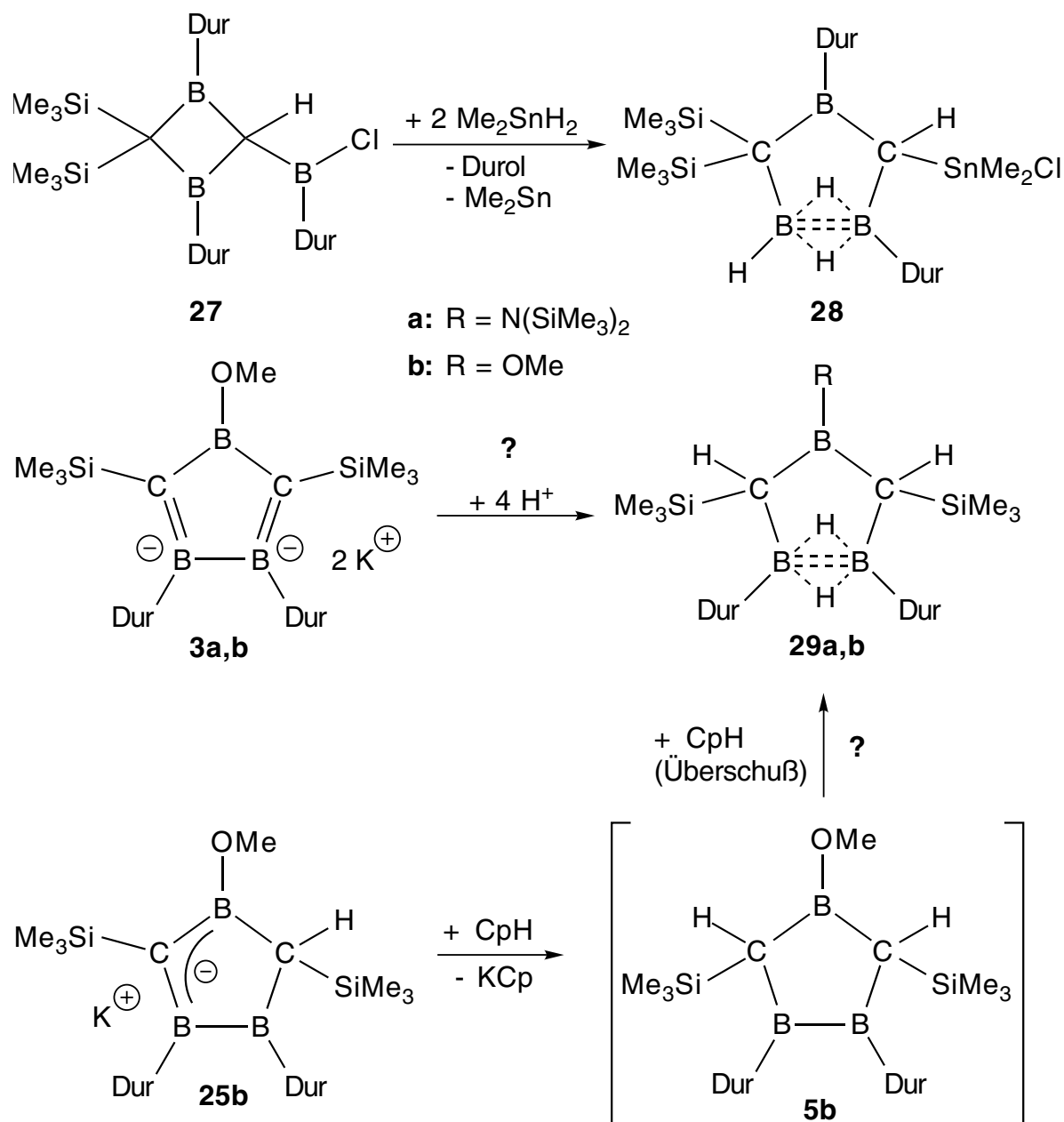
Kohlenstoffatome des Dianions **3b** im Bereich von 100 ppm erwarten. Messungen von **25b** bei verschiedenen Temperaturen zeigen aber im Bereich von etwa 66 bis 124 ppm keine Signale. Zwischen den bei -50 °C scharfen, intensiven Arylsignalen zeigen sich im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein sehr breites Singulett bei 126.6 ppm (siehe Insert in Abbildung 21, Seite 53) und ein weniger intensives Singulett bei 128.9 ppm. Eines der beiden Signale könnte vom Gerüst  $\text{sp}^2$ -C-Atom stammen, das zweite ist vermutlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Rechnungen für **25u** haben für das  $\text{sp}^2$ -Gerüstkohlenstoffatom eine Verschiebung von 117.7 ppm ergeben, was unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Substituenten gut mit den chemischen Verschiebungen von **25b** bei 126.6 oder 128.9 ppm übereinstimmt. Eine eindeutige Zuordnung könnte ein  $^{11}\text{B}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ermöglichen, das aber zum Zeitpunkt der Messung leider noch nicht aufgenommen werden konnte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für Trimethylsilylgruppen, acht Signale im Bereich der *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ -Gruppen von Durylsubstituenten und zwei Signale für *p*-H-Atome von Durylgruppen. Die Signale der *p*-H-Atome sind bei Durylgruppen, die an negativ geladene Boratome gebunden sind, deutlich abgeschirmt. Die Verschiebungen der H-Atome von **25b** liegen mit 6.31 und 6.41 ppm zwischen den chemischen Verschiebungen der *p*-H-Atome des Dianions **3b** mit 6.36 ppm und den Verschiebungen der *p*-H-Atome von **5b** mit 6.95 ppm.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei 81, 62 und 45 ppm im Verhältnis 1:1:1. Die chemische Verschiebung von Boratomen, die einen Methoxysubstituenten tragen, liegt im Bereich von 50-55 ppm (bei **5b** 54 ppm). Das Signal bei 45 ppm könnte vom Boratom mit der Methoxygruppe stammen.  $\delta^{11}\text{B} = 62$  ppm liegt im Bereich der chemischen Verschiebung der Boratome des Dianions **3b** (62 ppm) und kann dem Boratom der Gerüst-C-B-Doppelbindung zugeordnet werden. Das Signal bei 81 ppm stammt wahrscheinlich von dem Boratom B(3), das ebenfalls eine Hochfeldverschiebung gegenüber den Boratomen des Diboran(4)-Teils von **5b** in der Größenordnung von 10 ppm erfährt.

Zu einer NMR-Probe von **25b** in Diethylether wurde CpH im Überschuß bei -60 °C gegeben. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der gelb-fluoreszierenden Lösung zeigt drei Signale bei 95, 53 und 31 ppm im Verhältnis 2:1:1. Die beiden Signale bei 95 und 53 ppm ähneln den chemischen Verschiebungen des auf anderem Weg erhaltenen **5b** mit 95 und 54 ppm (siehe Kapitel 3.3.4, Seite 59). Das Signal bei 31 ppm tritt auch bei der Protonierung des Dianions **3b** mit Chlorwasserstoff auf, wenn

die Säure im Überschuß zugegeben wird. D. Schweikart<sup>[25]</sup> hat bei der Umsetzung des 1,3-Diboretans **27** mit Dimethylzinnhydrid das Diboran(6) **28** erhalten.

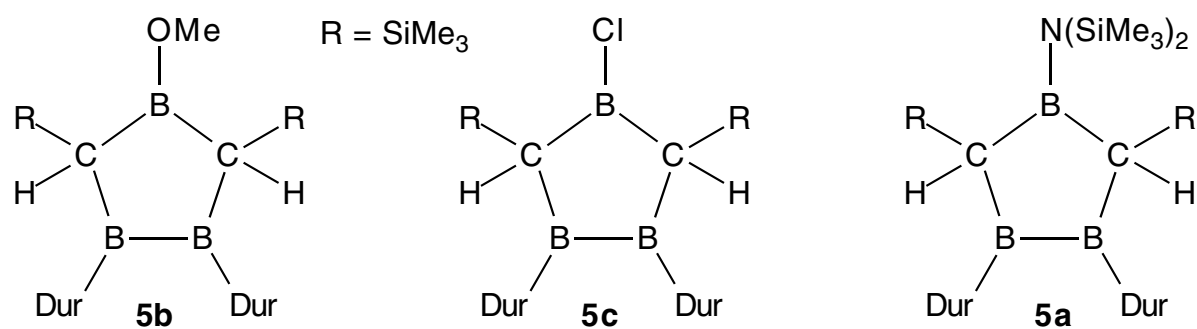


Die beiden Boratome des Diboran(6)-Teils haben chemische Verschiebungen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von 21 und 30 ppm. Das Signal bei 31 ppm des Produkts der Umsetzung des Monoanions **25b** mit CpH im Überschuß, bzw. der Umsetzung des Dianions **3b** mit überschüssiger Säure könnte aufgrund der Ähnlichkeit der Verschiebungen auf die Protonierung der B-B-Bindung der 1,2,4-Triboracyclopentane **5** zurückzuführen sein. Ein Signal bei 30 ppm tritt im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum auch bei der Protonierung von **3a** mit einem Überschuß Säure als Nebenprodukt

auf. Versuche, **29a** durch Protonierung von **5a** präparativ darzustellen, blieben erfolglos.

### 3.3.4 Synthese des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans **5b** und NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Umsetzung des Dianions **3b** mit 2 Äquivalenten Chlorwasserstoff liefert nach dem Aufarbeiten einen gelb-fluoreszierenden Feststoff, dem wir aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-spektroskopischen Daten mit denen von **5a** (siehe Kapitel 3.2.5, Seite 43), dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, die Konstitution des 1,2,4-Triboracyclopentans **5b** zuordnen.



Durch Umsetzung von **5b** mit Bortrichlorid erhält man **5c**, dessen Konstitution ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt ist (siehe Kapitel 4.3, Seite 67).

Die Abbildung 25 - Abbildung 28 zeigen die <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5b** bei verschiedenen Temperaturen.

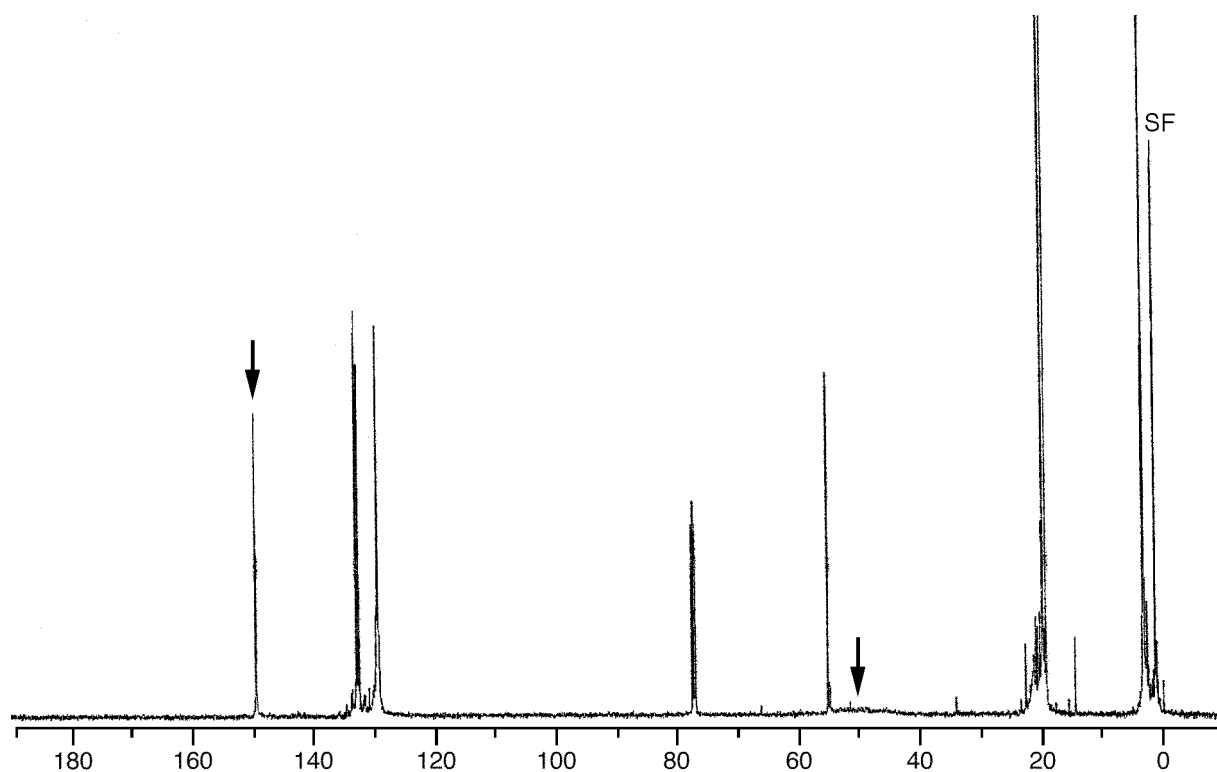


Abbildung 25.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **5b** bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

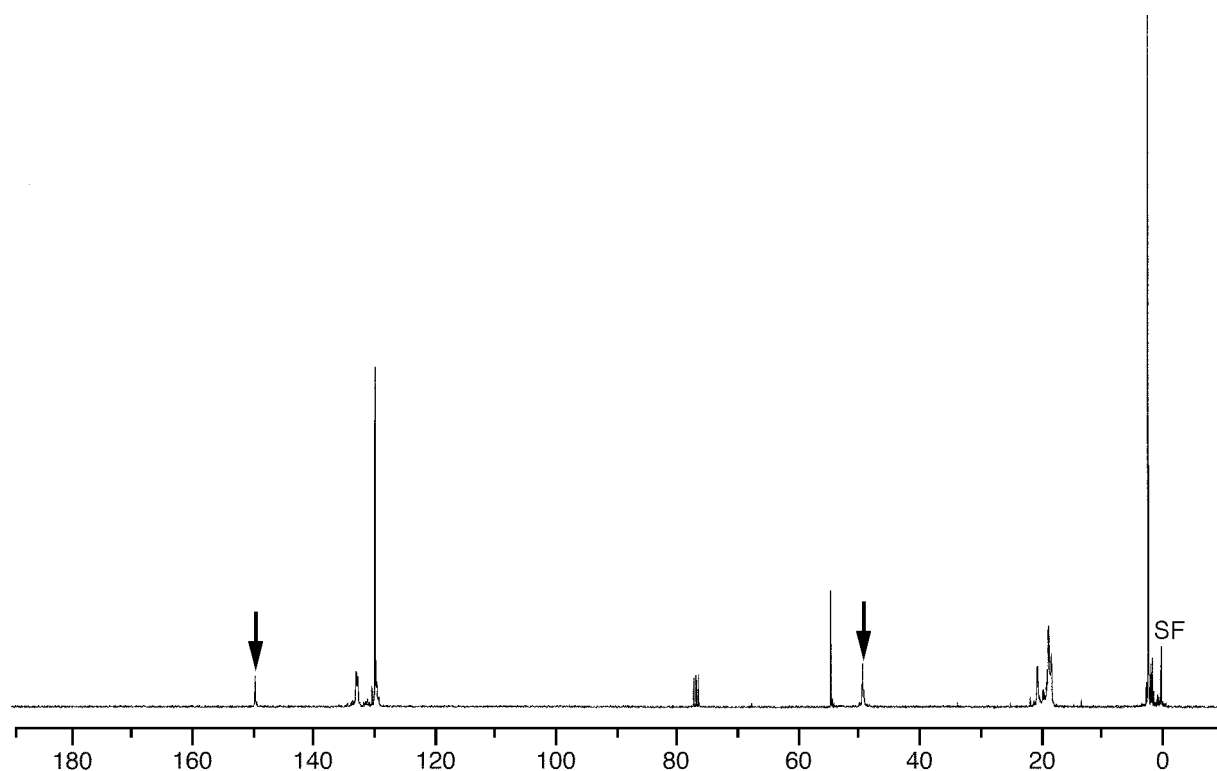


Abbildung 26.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **5b** bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

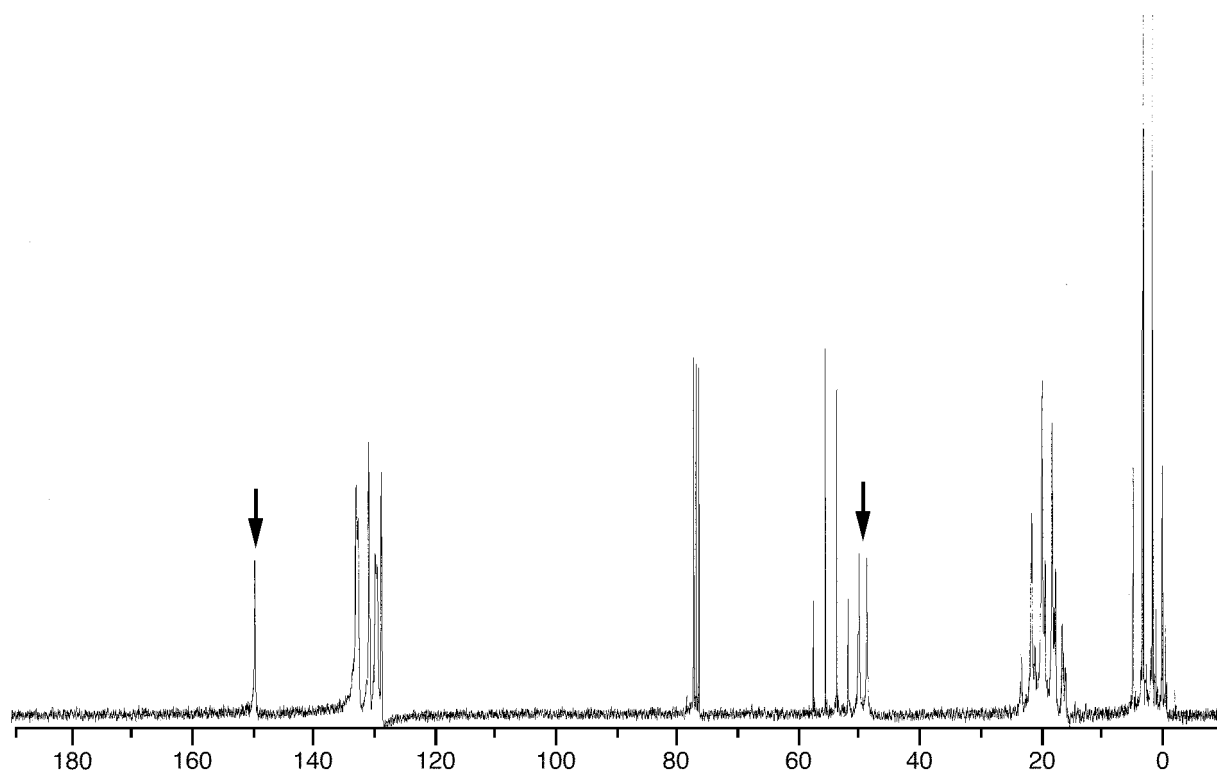


Abbildung 27.  $^1\text{H}$  gekoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **5b** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

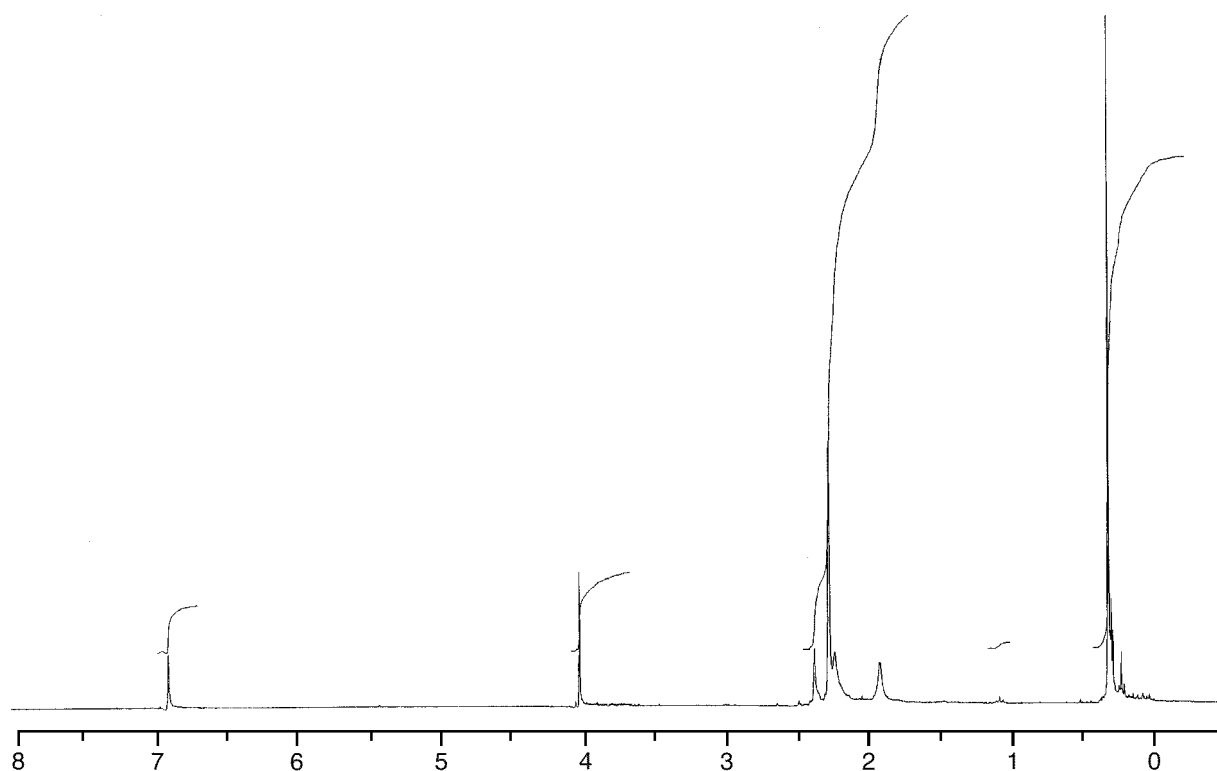


Abbildung 28.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von **5b** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5b** bei  $0^\circ\text{C}$  zeigt ein Signal für Trimethylsilylgruppen bei 3.2 ppm, drei breite Signale im Bereich für *ortho*- und *meta*-Methylgruppen

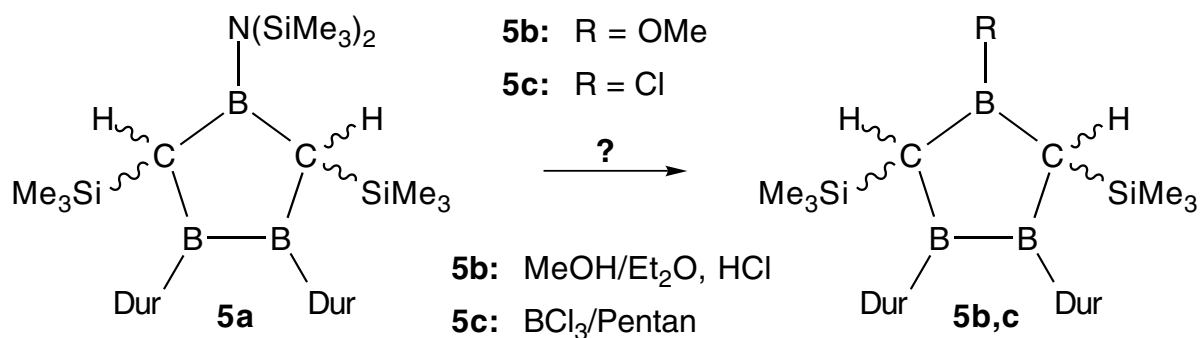
von Durylsubstituenten, im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei 49.9 ppm (Kopplungskonstante  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 98.0 \text{ Hz}$ ) und ein Quadruplett der Methoxygruppe bei 55.1 ppm. Im Bereich der Kohlenstoffatome von Arylgruppen sieht man ein scharfes, intensives Dublett von *para*-C-Atomen der Durylsubstituenten bei 129.9 ppm und zwei breite Signale für *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome bei 132.7 und 133.0 ppm. Das Singulett bei 149.6 ppm ist charakteristisch für *ipso*-C-Atome, die an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Boratome gebunden sind. Im Gegensatz zur Umsetzung des Dianions **3a** mit zwei äquivalenten Chlorwasserstoff, die zwei diastereomere Triboracyclopentane **cis**- und **trans-5a** liefert (zu erkennen an der doppelten Anzahl von Signalen im  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum), erkennt man in den Spektren des Rohprodukts von **5b** nur einen Satz von Signalen. Dies zeigt, daß bei der Protonierung von **3b** nur ein Stereoisomer gebildet wird. Die *cis*-Konfiguration von **5b** folgt eindeutig aus der Diastereotopie der *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome und der daran gebundenen Methylgruppen. Diese kann nicht durch unterschiedliche Durylgruppen bedingt sein, da für die *ipso*- und *para*-C-Atome nur je ein Signal gefunden wird.

Eine eingehende Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten erfolgt in Kapitel 4.6 auf Seite 87 gemeinsam mit allen neuen 1,2,4-Triboracyclopentanen.

## 4 Umsetzungen der 1,2,4-Triboracyclopentane 5a,b

### 4.1 Reaktionen der 4-Bis(trimethylsilylamino)-1,2,4-triboracyclopentane *cis*- und *trans*-5a mit Methanol und Bortrichlorid

Durch Reaktion der 1,2,4-Triboracyclopentane *cis*- und *trans*-5a mit Methanol in Gegenwart von HCl könnten die 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentane *cis*- und *trans*-5b entstehen.



#### 1.) Umsetzung mit Methanol

Die NMR-Spektren des Rohprodukts der Umsetzung eines Isomerengemischs von *cis*- und *trans*-5a (Verhältnis etwa 1:1) mit Methanol in Gegenwart etherischer HCl zeigen ein Produktgemisch von zwei Substanzen. Die chemischen Verschiebungen der einen Verbindung lassen sich *trans*-5a zuordnen (vergleiche Kapitel 3.2.5, Seite 43), das unter diesen Bedingungen nicht reagiert. Die NMR-Daten der zweiten Verbindung entsprechen den chemischen Verschiebungen von *cis*-5b, das bereits auf anderem Weg erhalten worden ist (siehe Kapitel 3.3.4, Seite 59).

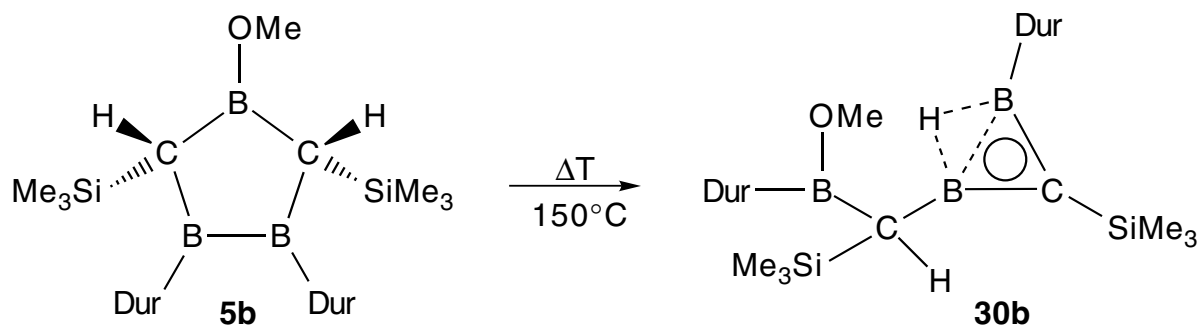
#### 2.) Umsetzung mit Bortrichlorid

Durch Reaktion von 5a mit Bortrichlorid soll der Aminosubstituent durch ein Chloratom ersetzt werden. Die Umsetzung eines Isomerengemischs aus 60 % *cis*-5a und 40 % *trans*-5a bei -60 °C führt — ähnlich wie die Umsetzung von 5a mit Methanol — zu einem Produktgemisch, in dem *trans*-5a vollständig erhalten ist und *cis*-5a zu 5c umgewandelt wird. Die NMR-Daten des zweiten Produkts entsprechen denen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans 5c, das auf einem anderen Syntheseweg zugänglich ist (vergleiche hierzu mit Kapitel 4.3, Seite 67).

## 4.2 Reaktionen des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans *cis*-5b

### 4.2.1 Thermische Isomerisierung des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans 5b zum H-verbrückten Diboriran 30b und Charakterisierung

Beim Schmelzen wandelt sich das Methoxytriboracyclopentans **5b** einheitlich in einen orange-farbenen Feststoff um, dem wir aufgrund seiner NMR-Daten die Konstitution des nichtklassisch H-verbrückten Diborirans **30b** zuordnen.



Die Abbildung 29 - Abbildung 31 zeigen die <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **30b**.

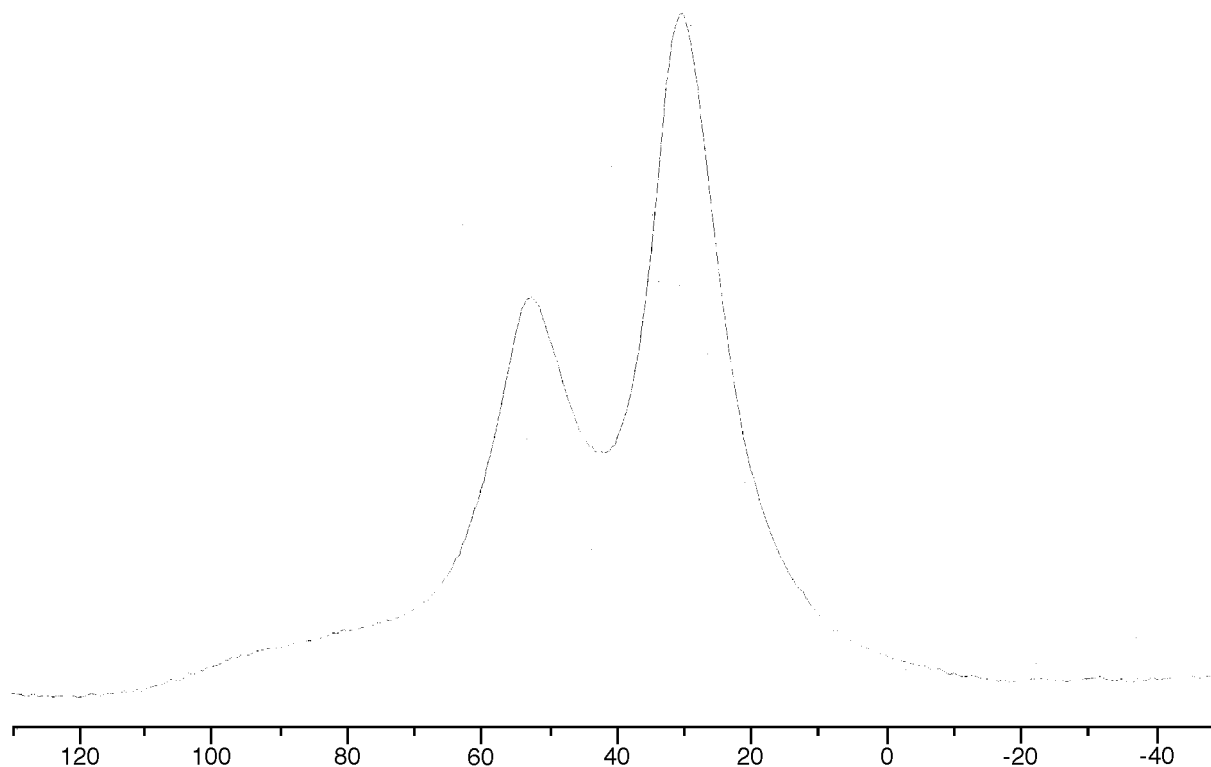


Abbildung 29. <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **30b** bei 25 °C in CDCl<sub>3</sub>.



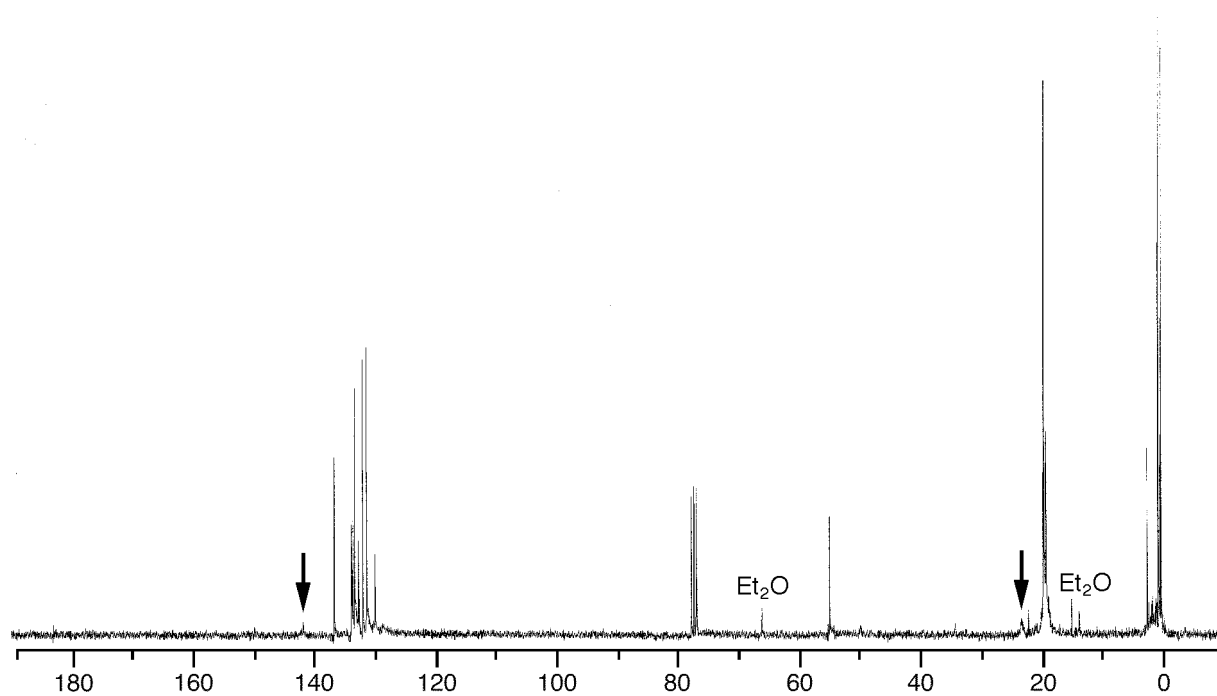


Abbildung 30.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **30b** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

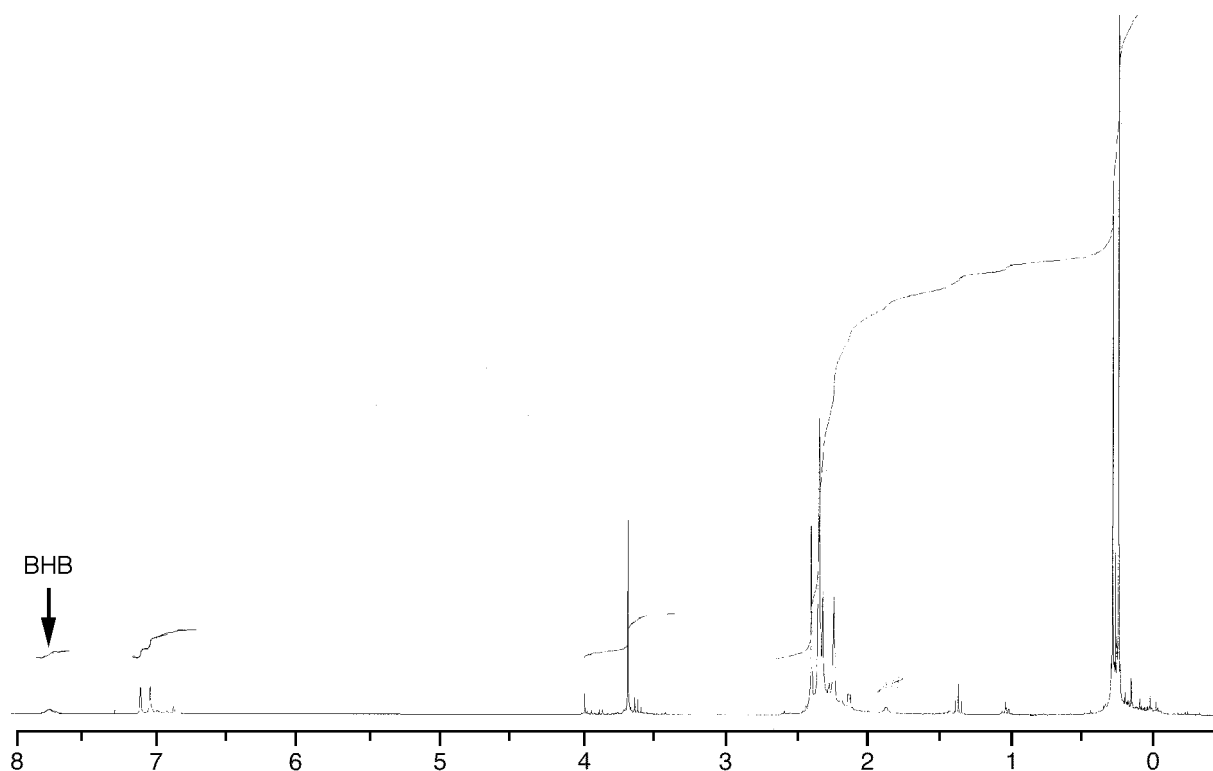
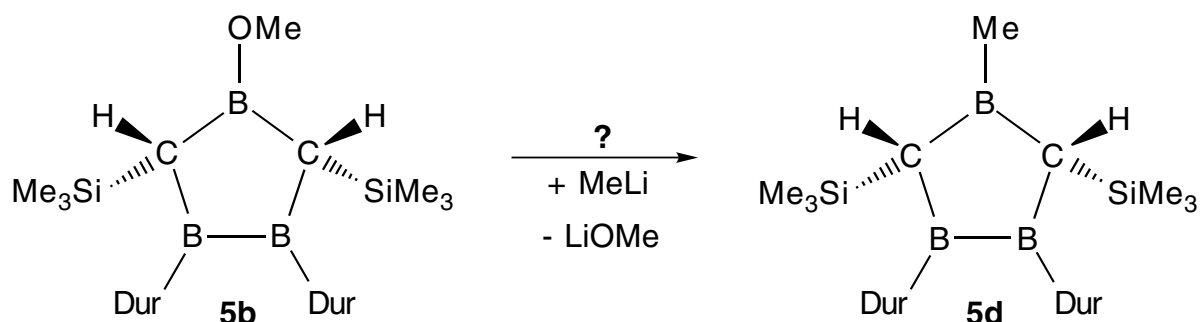


Abbildung 31.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) des H-verbrückten Diborirans **30b** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ . Der Pfeil kennzeichnet das Signal der BHB-Brücke.

Die NMR-Daten aller neuen nichtklassisch H-verbrückten Diborirane werden im Kapitel 4.5 ab Seite 86 gemeinsam besprochen.

#### 4.2.2 Reaktion des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans **5b** mit Methyllithium

Die Reaktion des Methoxytriboracyclopentans **5b** mit Methyllithium könnte unter Abspaltung von Lithiummethanolat zum 4-Methyl-1,2,4-triboracyclopentan **5d** führen.

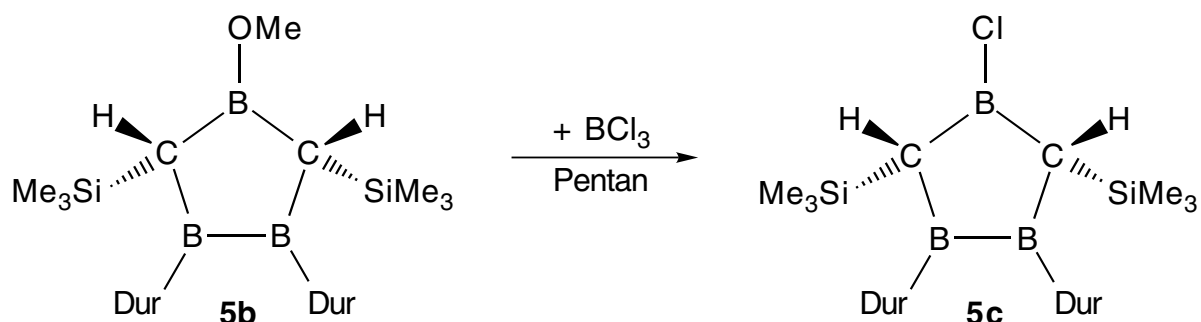


Versetzt man eine NMR-Probe von **5b** in Deuterobenzol bei 0 °C mit einer Lösung von Methyllithium in Diethylether, setzt sofort eine heftige Reaktion mit Gasentwicklung ein. Die Farbe der Lösung ändert sich von gelb-fluoreszierend nach dunkelrot. Eine Trübung der Lösung oder Fällung eines Feststoffs ist nicht zu beobachten.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des Gemischs zeigt Signale bei 96, 53, 15, -3 und -19 ppm, die beiden Signale bei 96 und 53 ppm treten im Verhältnis 2:1 auf und sind auf nicht umgesetztes **5b** zurückzuführen. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum einer weiteren NMR-Probe von **5b**, zu der MeLi im Überschuß zugegeben wurde, erkennt man ein Signal bei -21 ppm, ein sehr breites bei etwa 53 ppm und ein Intensitätsschwaches Signal bei 83 ppm. Eine Bestimmung der Intensitätsverhältnisse war aufgrund der extremen Breite des Signals nicht möglich. Ähnliche Signale (bei etwa -20 ppm und ein sehr breites Signal um 40 ppm) treten auch bei der Reduktion des Triboracyclopentans **cis-5a** auf. Eventuell hat überschüssiges Methyllithium nicht als Nucleophil, sondern als Reduktionsmittel gewirkt, was auch die Gasentwicklung (wahrscheinlich Ethan) erklären könnte. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts von **5c** mit Methyllithium sind wegen der intensiven Signale von Deuterobenzol und Diethylether die schwächeren Produktsignale nicht zu erkennen.

### 4.3 Synthese des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans 5c; Ergebnisse und Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von 5c

Bei der Umsetzung des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans **5b** mit Bortrichlorid in Pentan entsteht das 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentan **5c**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.



Aus einer bei RT gesättigten Lösung des Rohprodukts der Umsetzung von **5b** mit Bortrichlorid fallen bei -34 °C gelb fluoreszierende Kristalle aus. Ein Kristall wurde von Frau G. Geiseler mit einer Präpariernadel aus dem Stickstoffkolben entnommen, auf einem Objektträger unter dem Mikroskop in ein hochviskoses, getrocknetes und entgastes Öl überführt und auf einer Glaskapillare mit Kleber befestigt. Der Kristall wurde sofort in den Stickstoffstrom des Vierkreisdiffraktometers eingebracht und bei -60 °C mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung vermessen.

Die Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **5c**.

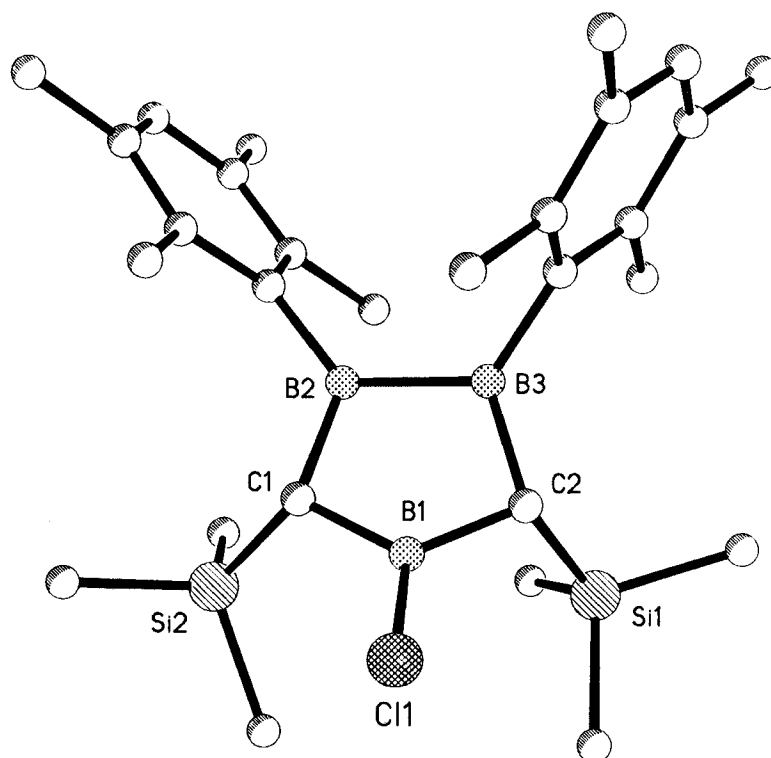


Abbildung 32. Struktur von **5c** im Kristall. Blick auf die Ebene B2-B3-C1-C2.

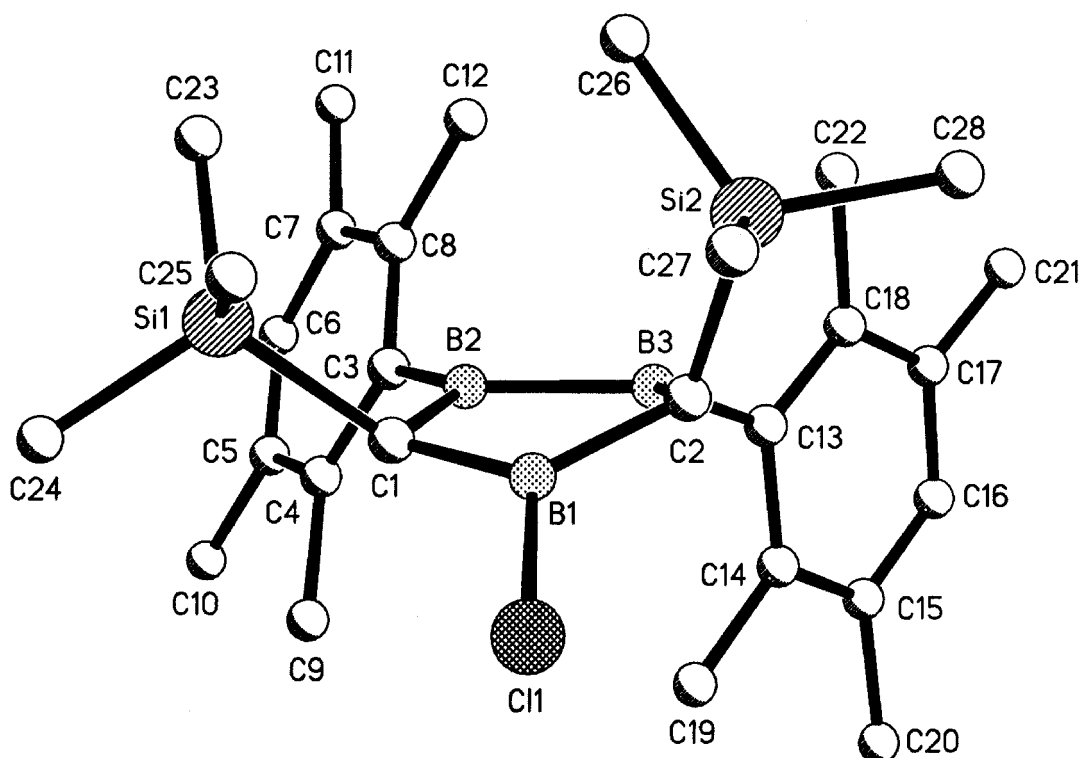


Abbildung 33. Struktur von **5c** im Kristall. Blick etwa längs der Cl(1)-B(1)-Bindung.

In Tabelle 10 - Tabelle 13 sind die wichtigsten Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] zusammengestellt.

Tabelle 10. Wichtige Bindungsabstände [pm] von **5c**.

B(1)-Cl(1)	178.7(4)	B(1)-C(1)	155.3(4)	B(1)-Cl(1)	178.7(4)
B(2)-C(3)	157.9(4)	B(2)-C(1)	158.0(4)	B(2)-B(3)	176.1(4)
B(3)-C(2)	157.5(4)	B(3)-C(13)	158.1(4)	Si(1)-C(1)	192.7(4)
Si(2)-C(2)	190.4(3)	C(1)-H(1)	95(3)	C(2)-H(2)	98(2)

Tabelle 11. Bindungswinkel [°] von **5c**.

C(2)-B(1)-C(1)	117.46(19)	C(2)-B(1)-Cl(1)	120.43(18)
C(1)-B(1)-Cl(1)	121.43(17)	C(3)-B(2)-C(1)	126.53(18)
C(3)-B(2)-B(3)	128.81(19)	C(1)-B(2)-B(3)	103.9(2)
C(2)-B(3)-C(13)	123.2(2)	C(2)-B(3)-B(2)	108.0(2)
C(13)-B(3)-B(2)	125.29(18)	B(1)-C(1)-B(2)	103.73(19)
B(1)-C(1)-Si(1)	119.0(2)	B(2)-C(1)-Si(1)	117.8(2)
B(1)-C(1)-H(1)	112.1(14)	B(2)-C(1)-H(1)	111.1(15)
Si(1)-C(1)-H(1)	93.0(14)	B(1)-C(2)-B(3)	99.1(2)
B(1)-C(2)-Si(2)	113.98(18)	B(3)-C(2)-Si(2)	121.21(19)
B(1)-C(2)-H(2)	115.2(12)	B(3)-C(2)-H(2)	113.4(12)
Si(2)-C(2)-H(2)	95.0(12)		

Tabelle 12. Torsionswinkel [°] von **5c**.

C(3)-B(2)-B(3)-C(2)	175.51(14)	C(1)-B(2)-B(3)-C(2)	-14.34(16)
C(3)-B(2)-B(3)-C(13)	-25.1(2)	C(1)-B(2)-B(3)-C(13)	145.00(17)
C(2)-B(1)-C(1)-B(2)	21.09(19)	Cl(1)-B(1)-C(1)-B(2)	-149.47(15)
C(2)-B(1)-C(1)-Si(1)	-112.2(2)	Cl(1)-B(1)-C(1)-Si(1)	77.3(2)
C(3)-B(2)-C(1)-B(1)	167.62(14)	B(3)-B(2)-C(1)-B(1)	-2.83(15)
C(3)-B(2)-C(1)-Si(1)	-58.5(2)	B(3)-B(2)-C(1)-Si(1)	131.07(14)
C(1)-B(1)-C(2)-B(3)	-29.55(19)	Cl(1)-B(1)-C(2)-B(3)	141.11(16)
C(1)-B(1)-C(2)-Si(2)	100.7(2)	Cl(1)-B(1)-C(2)-Si(2)	-88.6(2)
C(13)-B(3)-C(2)-B(1)	-135.58(16)	B(2)-B(3)-C(2)-B(1)	24.29(15)
C(13)-B(3)-C(2)-Si(2)	99.0(2)	B(2)-B(3)-C(2)-Si(2)	-101.08(18)

Tabelle 13. Transannulare Abstände [pm] von **5c**.

B1-B2	246.4(6)	B(1)-B(3)	238.0(6)
-------	----------	-----------	----------

In Tabelle 14 - Tabelle 16 sind die Strukturdaten von **cis-5a** und **5c** gegenübergestellt.

Tabelle 14. Vergleich wichtiger Bindungsabstände [pm] von **cis-5a** und **5c**.

	<b>cis-5a</b>	<b>5c</b>
Atome	Abstand [pm]	Abstand [pm]
B1-C1	159.0(4)	155.3(4)
B1-C2	159.9(4)	155.2(3)
B2-B3	173.6(4)	176.1(4)
B2-C1	153.9(4)	158.0(4)
C2-B3	158.0(4)	157.5(4)
C2-Si4, bzw. Si2-C2	192.1(3)	190.4(3)
C1-Si3, bzw. Si1-C1	183.3(3)	192.7(4)

Tabelle 15. Vergleich wichtiger Winkel [°] von **cis-5a** und **5c**.

<b>cis-5a</b>		<b>5c</b>	
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-B1-C2	111.6(2)	C(2)-B(1)-C(1)	117.46(19)
B2-C1-Si3	129.4(2)	B(2)-C(1)-Si(1)	117.8(2)
C1-B2-B3	108.2(2)	C(1)-B(2)-B(3)	103.9(2)
B3-C2-B1	100.0(2)	B(1)-C(2)-B(3)	99.1(2)
B1-C2-Si4	134.0(2)	B(1)-C(2)-Si(2)	113.98(18)
C2-B3-B2	105.1(2)	C(2)-B(3)-B(2)	108.0(2)
B2-C1-B1	97.9(2)	B(1)-C(1)-B(2)	103.73(19)
B1-C1-Si3	109.8(2)	B(1)-C(1)-Si(1)	119.0(2)
B3-C2-Si4	102.5(2)	B(3)-C(2)-Si(2)	121.21(19)

Tabelle 16. Vergleich wichtiger Torsionswinkel [°] von **cis-5a** und **5c**.

<b>cis-5a</b>		<b>5c</b>	
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-B2-B3-C2	8.1(3)	C(1)-B(2)-B(3)-C(2)	-14.34(16)
C2-B1-C1-B2	43.0(3)	C(2)-B(1)-C(1)-B(2)	21.09(19)

C2-B1-C1-Si3	-94.0(2)	C2-B1-C1-Si1	-112.2(2)
B1-C1-B2-B3	-28.6(3)	B(3)-B(2)-C(1)-B(1)	-2.83(15)
B1-C2-B3-B2	16.6(3)	B(2)-B(3)-C(2)-B(1)	24.29(15)

Die Röntgenstrukturanalysen von **cis-5a** und **5c** zeigen, daß bei der Diprotonierung der Dianionen **3a** und **3b** Fünfringe mit zwei benachbarten und einem durch zwei Kohlenstoffatome „isolierten“ Boratom entstehen: 1,2,4-Triboracyclopentane. Die beiden benachbarten Boratome von **cis-5a** und **5c** tragen Durylgruppen, an das einzelne Boratom des Gerüsts bei **cis-5a** ist eine Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe gebunden, bei **5c** ein Chloratom. Die beiden Gerüst-Kohlenstoffatome tragen bei beiden Verbindungen je ein Wasserstoffatom und je einen Trimethylsilylrest, die H-Atome sind in beiden Fällen *cis*-ständig.

Rechnungen für das unsubstituierte **5cu** auf MP2(FU)/6-31G\*-Niveau (durch G. Subramanian, Arbeitskreis Schleyer, Erlangen) haben ergeben, daß **5cu\*** mit unsymmetrischer Verzerrung 1.2 kcal/mol energieärmer ist, als **5cu** mit  $C_s$ -Symmetrie.

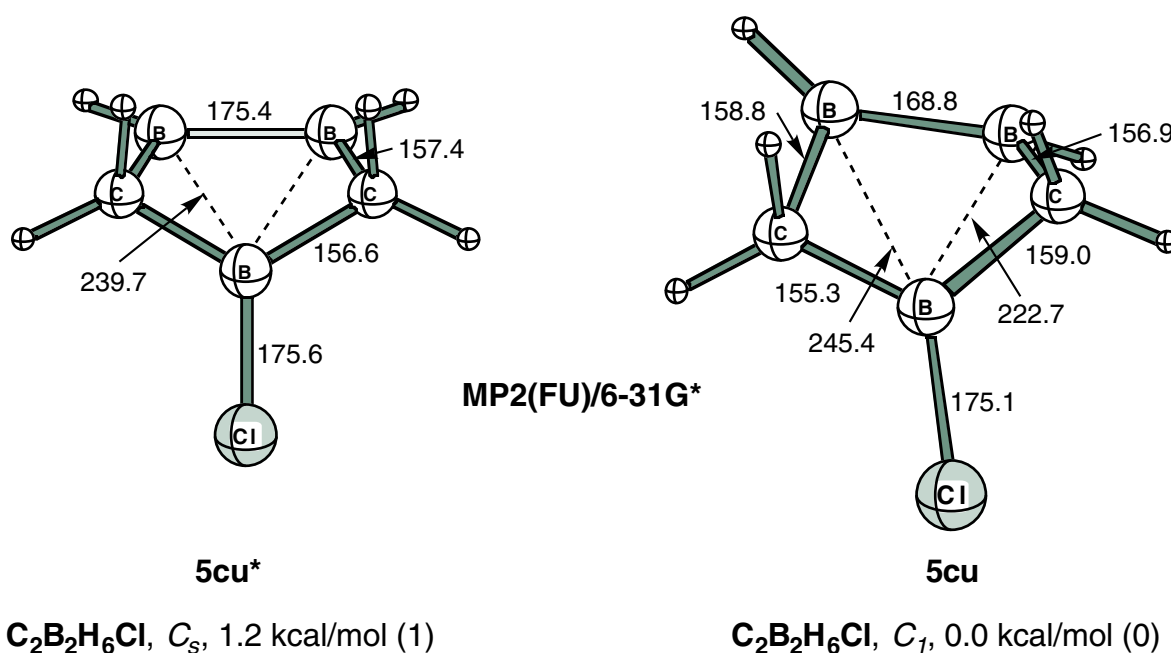


Abbildung 34. Vergleich der berechneten Bindungsabstände [pm] von **5cu\*** und **5cu**.

Die Abstände des Boratoms B1 zu den beiden Gerüst-Kohlenstoffatomen betragen bei **cis-5a** 159.0(4) zu C1 und 159.9(4) pm zu C2 und sind unter Berücksichtigung der Standardabweichung gleichlang. Die Bindungslänge normaler Bor-

Kohlenstoff-Einfachbindungen liegt im Bereich zwischen 158 bis 161 pm,<sup>[14, 29]</sup> **cis-5a** hat somit normale B-C-Abstände. Die Bor-Kohlenstoff-Abstände bei **5c** sind um durchschnittlich 3 pm kürzer als bei **cis-5a** mit 155.3(4) und 155.2(3) pm, im Rahmen der Standardabweichung aber gleich lang. Demgegenüber wurden für **5cu** zwei unterschiedliche Bindungslängen von 155.3 und 159.0 pm berechnet. Auch die Bindungslängen B2-C1, bzw. B3-C2 (158.0(4) und 157.5(4) pm) sind unter Berücksichtigung der Standardabweichung gleichlang. Die beiden transannularen Bor-Bor-Abstände von **5c** betragen 238.0 und 246.4 pm, die des berechneten **5cu** 222.7, bzw. 245.4 pm. Die Differenzen der transannularen Bor-Bor-Abstände sind mit 22.7 pm bei **5cu** deutlich größer, als die von **5c** mit einer Differenz von 8.4 pm. Das Chloro-1,2,4-triboracyclopentan ist demzufolge nicht so stark verzerrt wie die berechnete Verbindung **5cu**. Dies dürfte auf die unterschiedlichen Substituenten zurückzuführen sein.

Bei **cis-5a** unterscheiden sich die beiden Bor-Kohlenstoff-Abstände B2-C1 bzw. B3-C2 jedoch um etwa 4 ppm (153.9(4) und 158.0(4) pm) und sind auch unter Berücksichtigung der Standardabweichung signifikant verschieden.

Die Bor-Bor-Abstände der Diboran(4)-Teile der Gerüste sind 173.6(4) pm bei **cis-5a**, bzw. 176.1(4) pm bei **5c**, beim berechneten **5cu** 168.8 pm. Die Unterschiede zwischen dem berechneten **5cu** und **5c** sind auf unterschiedliche Substituenten an den Boratomen (Durylgruppen bei **5a** und **5c** im Vergleich zu Wasserstoffatomen bei **5cu**) zurückzuführen.

NMR-Spektren des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c**.

Die Abbildung 35 - Abbildung 41 zeigen die NMR-Spektren des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c**.



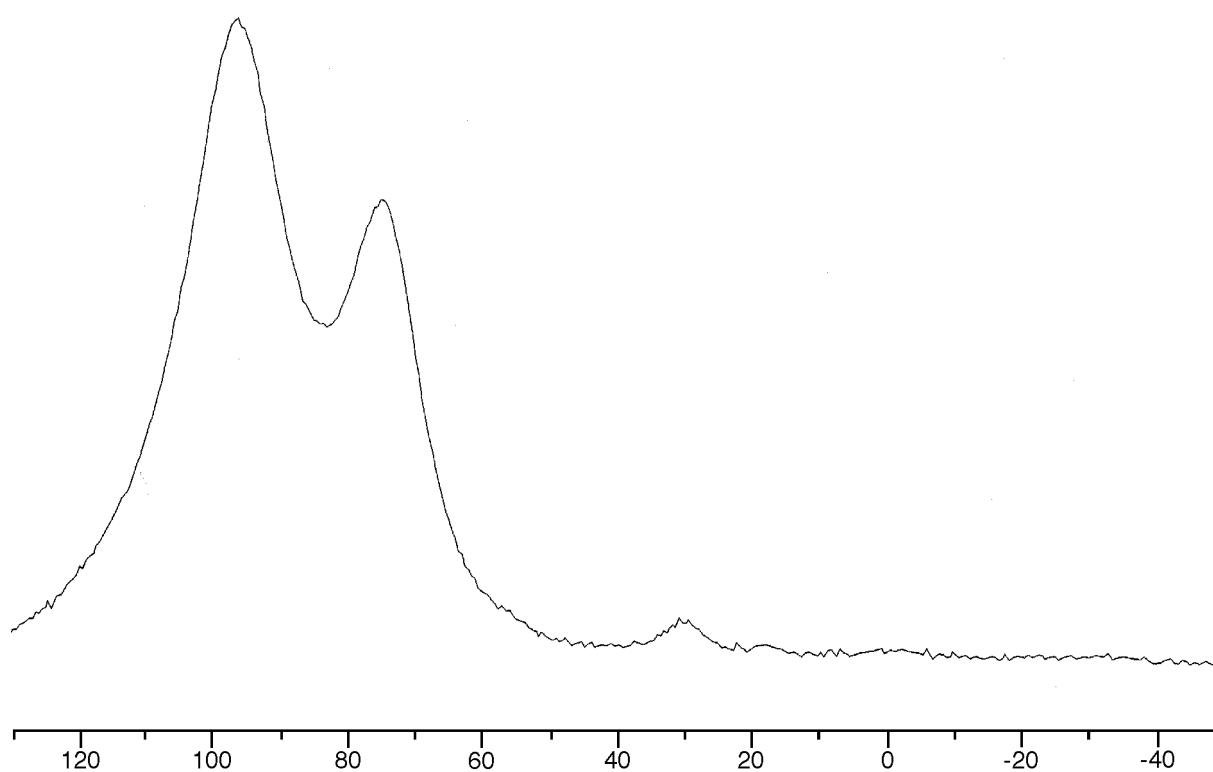


Abbildung 35.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **5c** bei RT in  $\text{CDCl}_3$ .

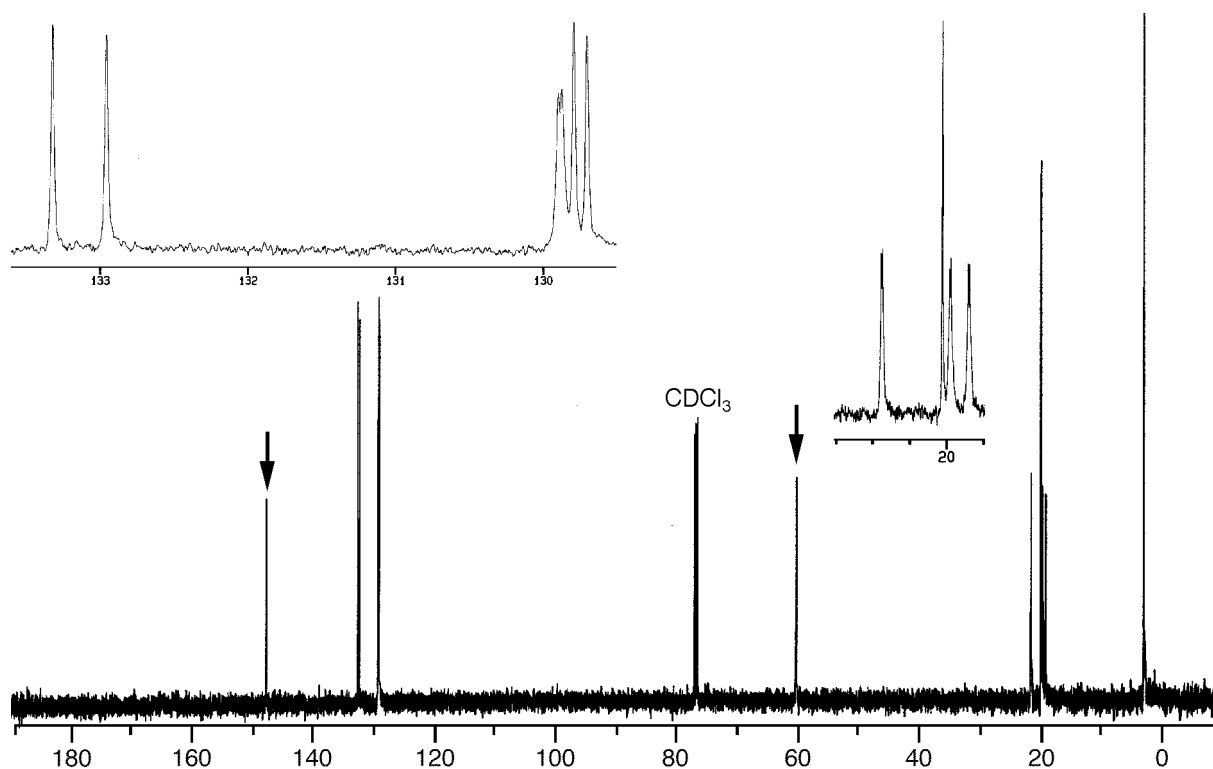


Abbildung 36.  $^{11}\text{B}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **5c** bei  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome. Die Inserts zeigen den Bereich von 19-23 ppm und 122-134 ppm.

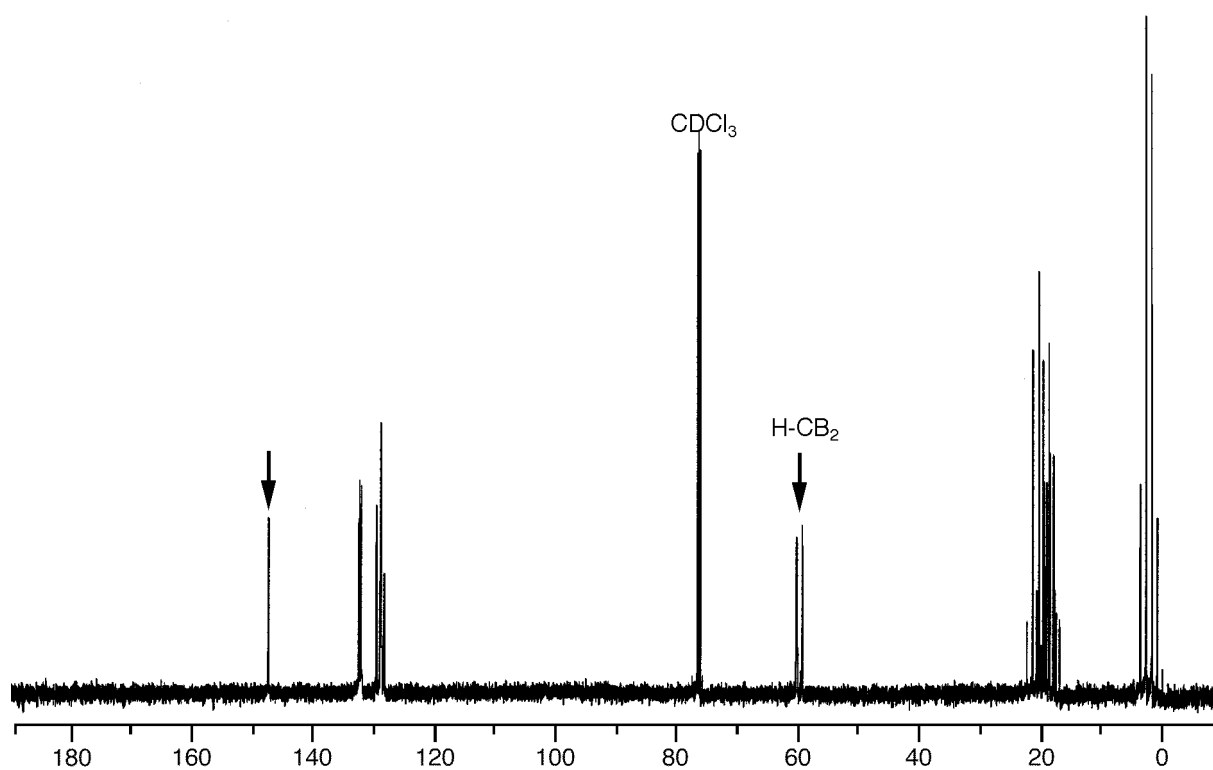


Abbildung 37.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gekoppeltes NMR-Spektrum (125 MHz) von **5c** bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

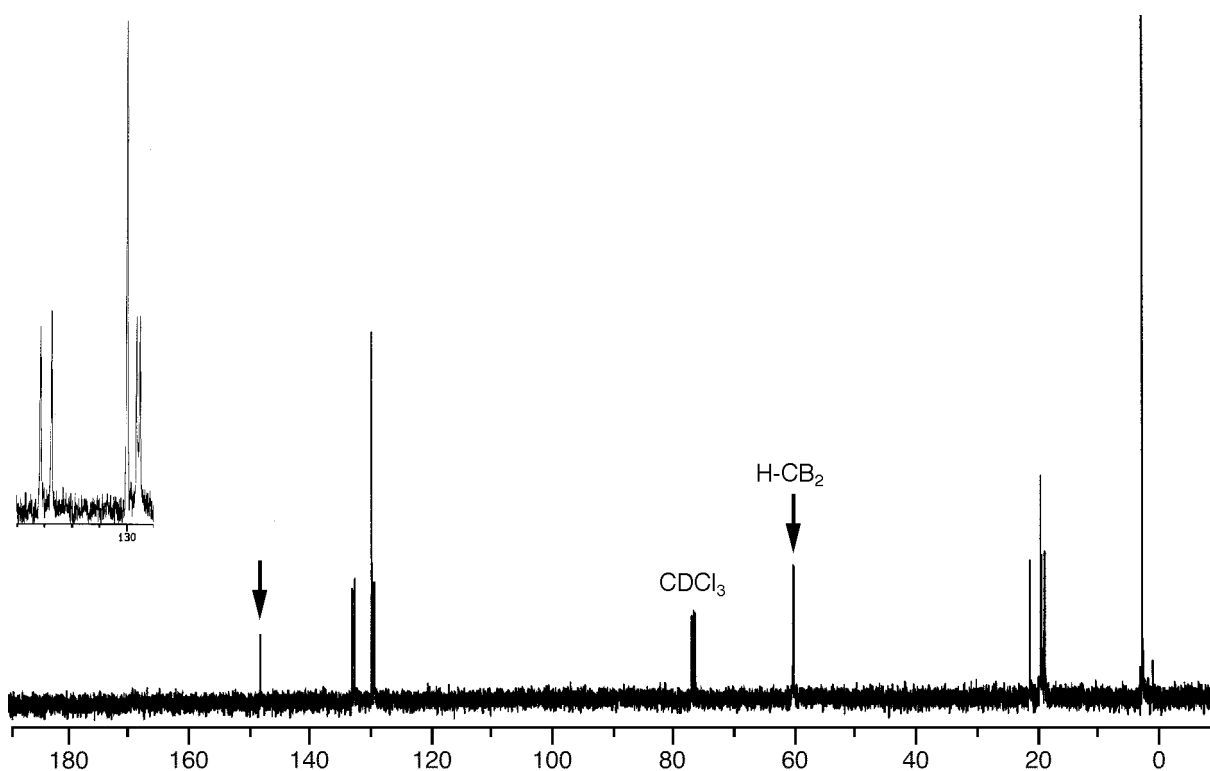


Abbildung 38.  $^{11}\text{B}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **5c** bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome. Der Insert zeigt den Bereich von 122-134 ppm.

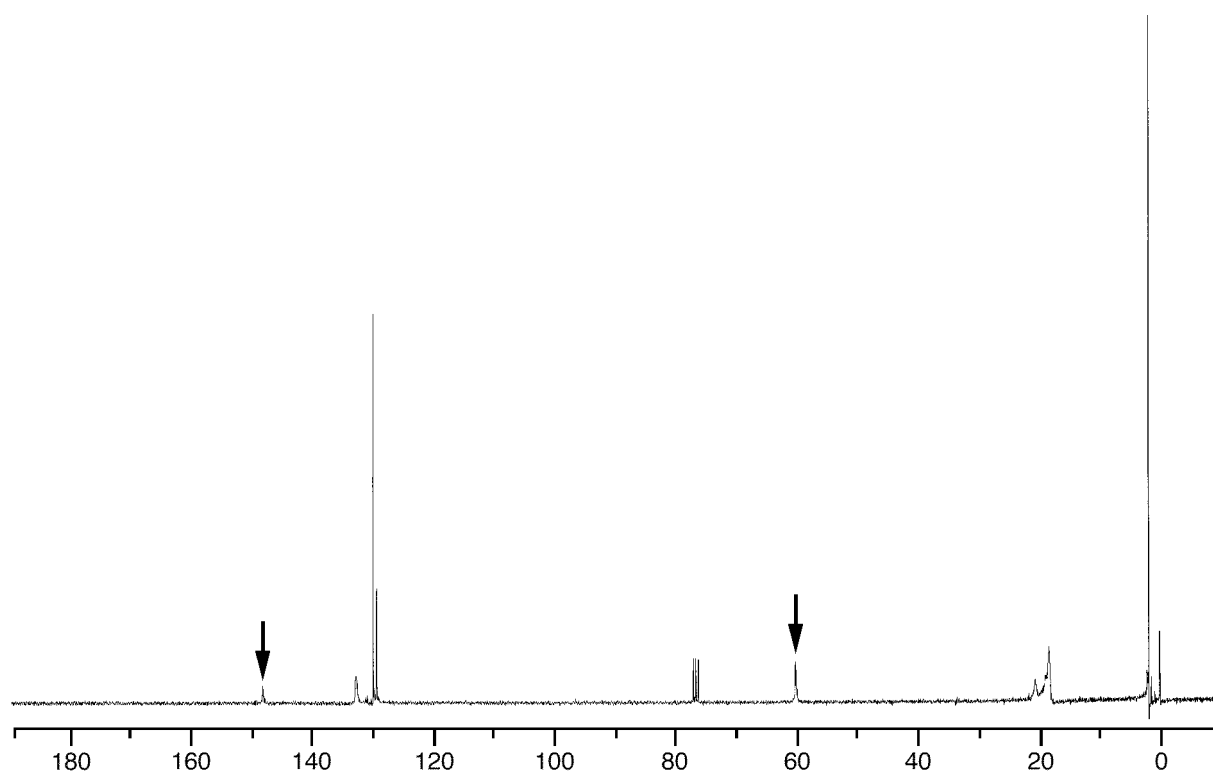


Abbildung 39.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **5c** bei RT in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

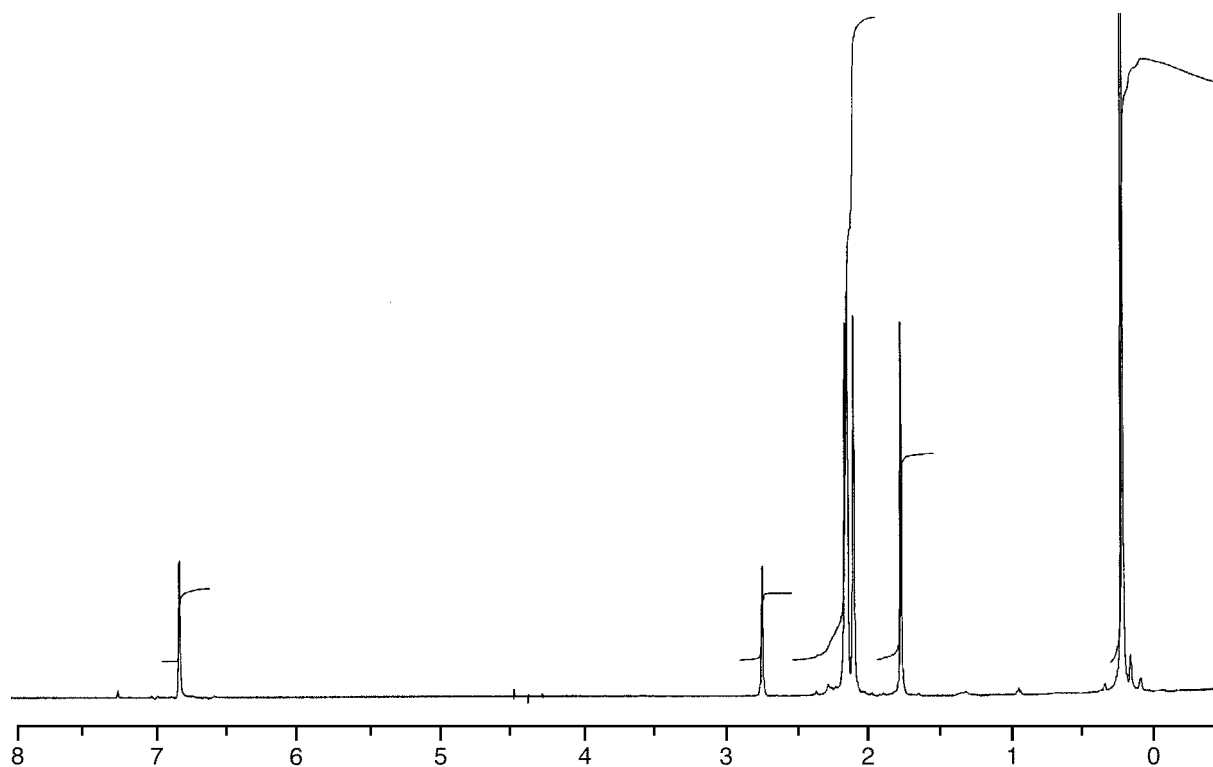


Abbildung 40.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **5c** bei  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

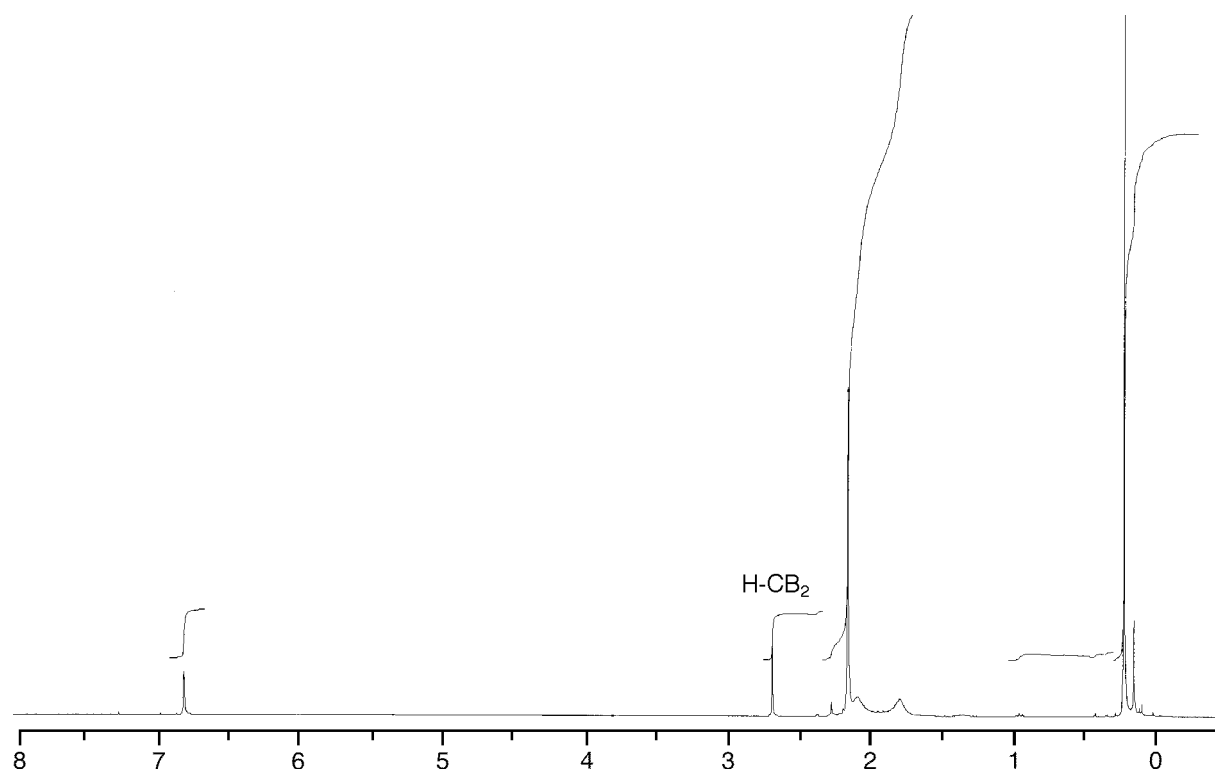


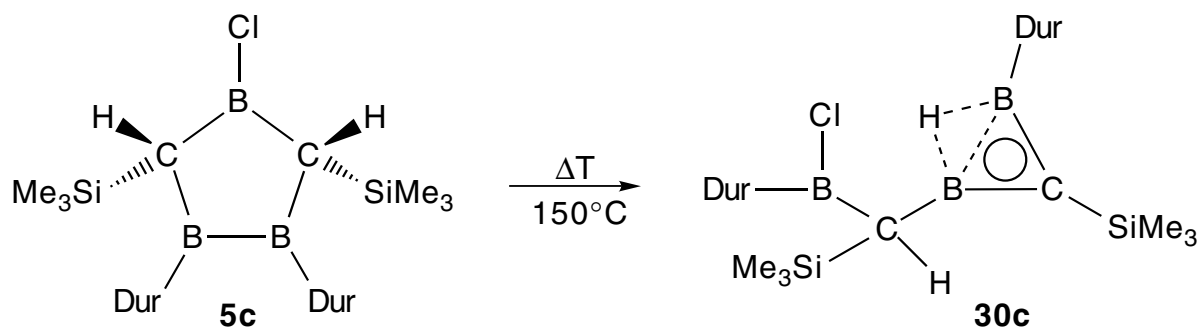
Abbildung 41.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von **5c** bei RT in  $\text{CDCl}_3$ .

Die NMR-Daten von **5c** werden gemeinsam mit den NMR-Daten aller 1,2,4-Triboracyclopentane in Kapitel 4.6 ab Seite 87 diskutiert.

#### 4.4 Reaktionen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c**

##### 4.4.1 Synthese des H-verbrückten Diborirans **30c** durch thermische Isomerisierung von **5c**

Die beim Schmelzen von Chlorotriboracyclopentan **5c** beobachtete Isomerisierung **5c** verläuft nicht so einheitlich wie die Isomerisierung von **5b** zum H-verbrückten Diboriran **30b** (vergleiche hierzu Kapitel 4.2.1, Seite 64). Aufgrund der NMR-Daten des Produktgemischs kann jedoch geschlossen werden, daß auch hier ein H-verbrücktes Diboriran **30c** vorliegt, allerdings im Gemisch mit Verbindungen unbekannter Konstitution.

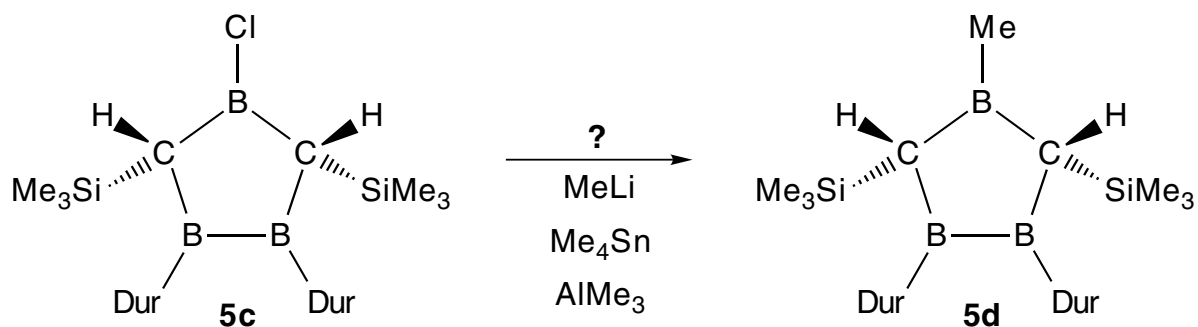


Da nur eine geringe Substanzmenge (240 mg) zur Schmelzpunktbestimmung von **5c** eingesetzt wurde, mußte auf eine Trennung des Produktgemischs der Thermolyse durch Kristallisation verzichtet werden.

Die NMR-Daten aller neuen nichtklassisch H-verbrückten Diborirane werden im Kapitel 4.4.5 ab Seite 84 gemeinsam besprochen.

#### 4.4.2 Reaktionen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** mit Methyllierungs-Agentien

Umsetzung des Chloro-triboracyclopentans **5c** mit Methyllithium, Tetramethylstannan oder Trimethylaluminium könnte das 4-Methyl-1,2,4-triboracyclopentan **5d** liefern.



##### 1.) Umsetzung mit Dimethylzink

Die Reaktion von **5c** mit Dimethylzink in Pentan führt nicht zum 1,2,4-Triboracyclopentan **5d**. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung von **5c** mit Dimethylzink erkennt man Signale des Edukts **5c** bei 94 und 74 ppm im Verhältnis 2:1, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Gerüst-Kohlenstoffatome bei 62.2 ppm und die verbreiterten Signale der *ipso*-C-Atome des Edukts **5c** bei 149.5 ppm zu sehen.

Bei einer weiteren Umsetzung von **5c** mit Dimethylzink in Diethylether wurden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale bei 83 und 54 ppm beobachtet. Signale im Bereich von 50-60 ppm sind typisch für Boratome, die an ein Sauerstoffatom gebunden sind und könnten auf Etherspaltung zurückzuführen sein. Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte kein  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

## 2.) Umsetzung mit Trimethylaluminium

Eine NMR-Probe von **5c** in Toluol wurde mit einer Lösung von Trimethylaluminium in Heptan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt. Unmittelbar nach kurzem Durchmischen der Lösungen wurde ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei RT vermessen. Das Spektrum zeigt Signale bei 96, 86 und 74 ppm (Verhältnis etwa 9:1:3), die beiden Signale bei 96 und 74 ppm können dem Edukt **5c** zugeordnet werden, das sehr scharfe Signal bei 86 ppm ( $\nu_{1/2} = 85\text{ Hz}$ ) weist auf die Bildung von Trimethylboran hin und damit auf eine Reaktion unter Zerstörung des Gerüsts von **5c**. Nach 15 min. bei Raumtemperatur ist das Signal bei 74 ppm verschwunden, aber neben einem Signal bei 86 ppm von Trimethylboran erkennt man eine Hochfeldschulter bei 84 ppm, die auf Bildung von **5d** zurückzuführen sein könnte. Da die Umsetzung von **5c** mit Trimethylaluminium offensichtlich zum Abbau des Gerüsts des Fünfrings von **5c** führt, wurde auf eine präparative Durchführung der Reaktion verzichtet.

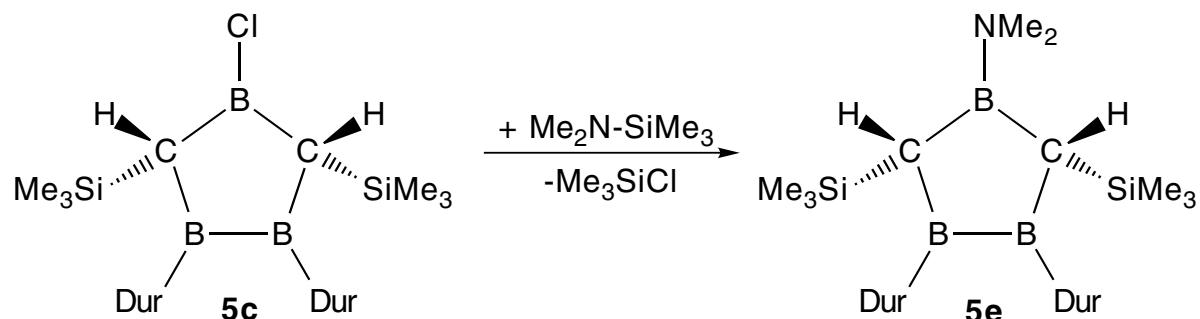
## 3.) Umsetzung mit Tetramethylzinn

**5c** wurde mit Tetramethylzinn in Toluol versetzt. Nach 30 min. Rühren bei RT sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur die Signale des Edukts bei 95 und 74 ppm zu sehen. Nach einer Woche bei RT zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale bei 93 und 73 ppm, die auf nicht umgesetztes **5c** zurückzuführen sind, zusätzlich sind Signale bei 19 ppm, ein Dublett bei 10 ppm ( $J = 85\text{ Hz}$ ) und ein scharfes, aber wenig intensives Signal bei 26 ppm zu erkennen. Die Umsetzung von **5c** mit Tetramethylzinn führt offensichtlich nicht zum gewünschten Produkt **5d**.

### 4.4.3 Synthese des 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentans **5d** und NMR-spektroskopische Charakterisierung

Der große Bis(trimethylsilyl)amino-Substituent von **5a** könnte die Ursache für Probleme bei der Umsetzung mit Alkalimetallen sein. Aus diesem Grund sollte am Boratom zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Gerüsts ein sterisch weniger anspruchsvoller Aminorest eingeführt werden.

Durch Reaktion von **5c** mit Dimethylaminotrimethylsilan in Pentan erhält man unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan das 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentan **5e**, dessen Konstitution aus den NMR-Daten folgt.



Die Abbildung 42 - Abbildung 45 zeigen die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Triboracyclopentans **5e**.

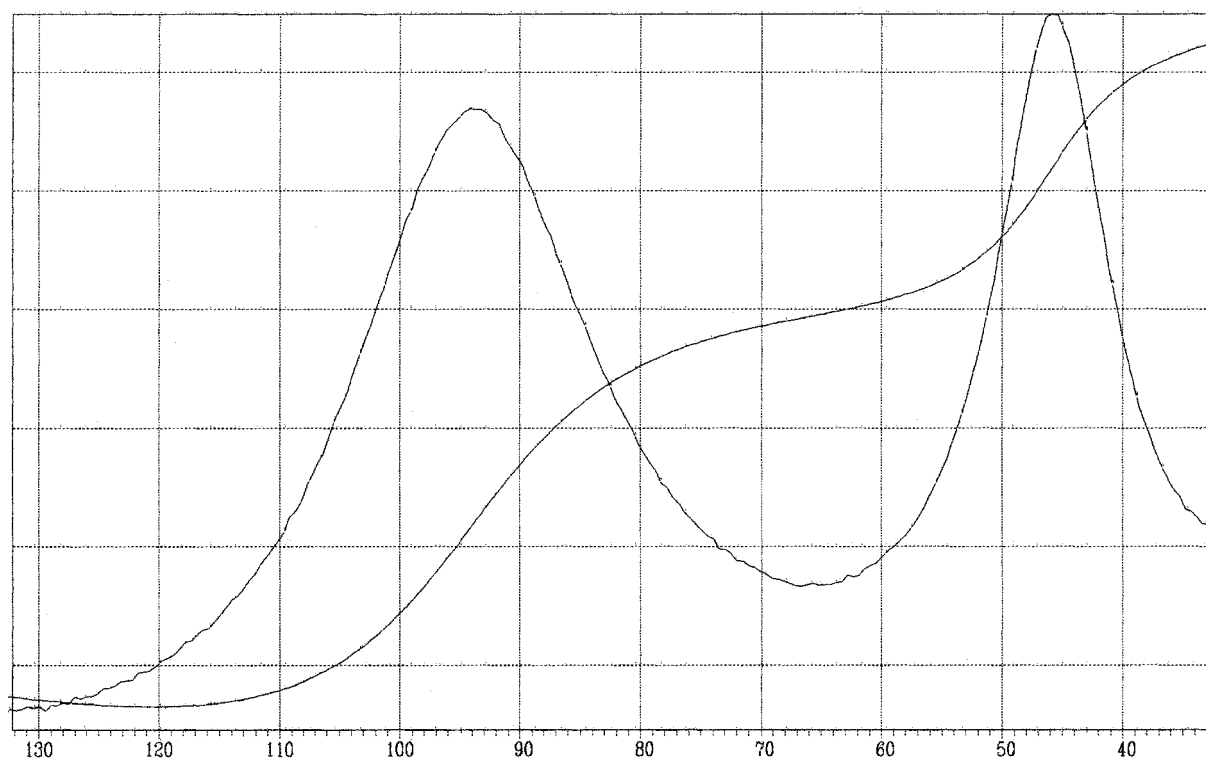


Abbildung 42. Ausschnitt (32-132 ppm) aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **5e** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ .

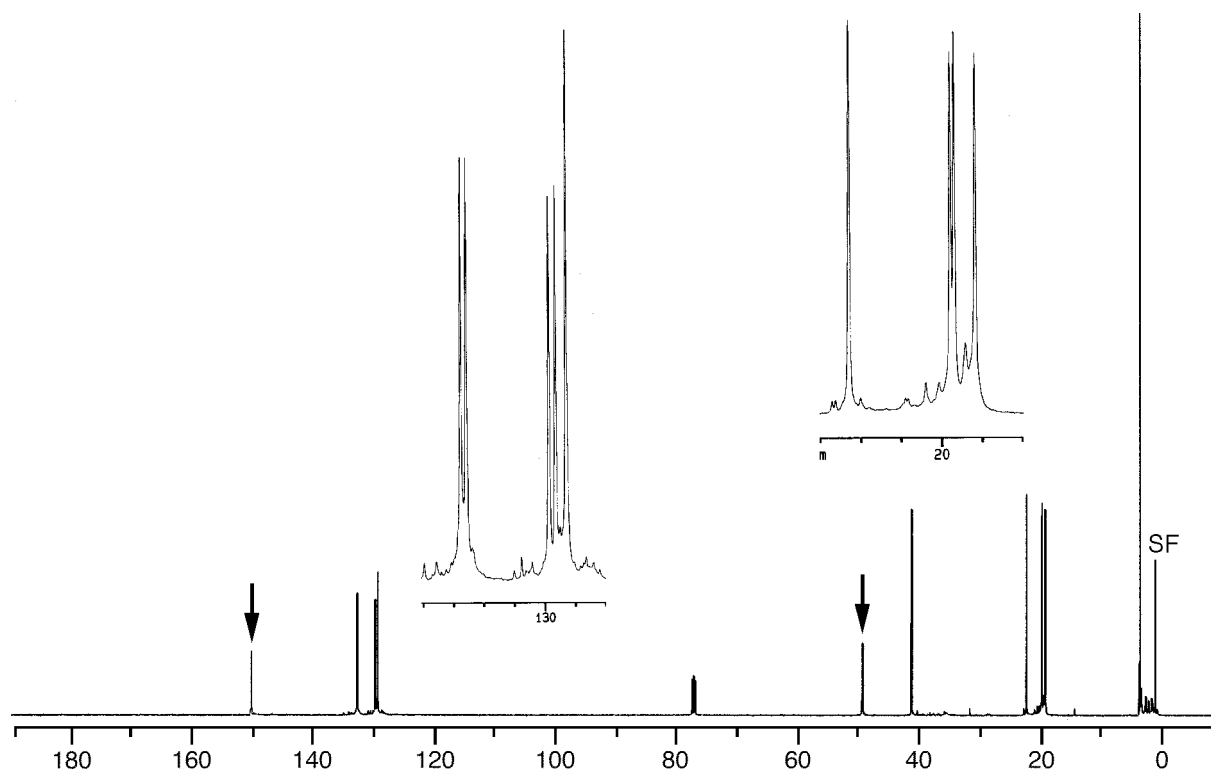


Abbildung 43.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **5e** bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome, die Inserts zeigen den Bereich von 18-24 und 128-134 ppm.

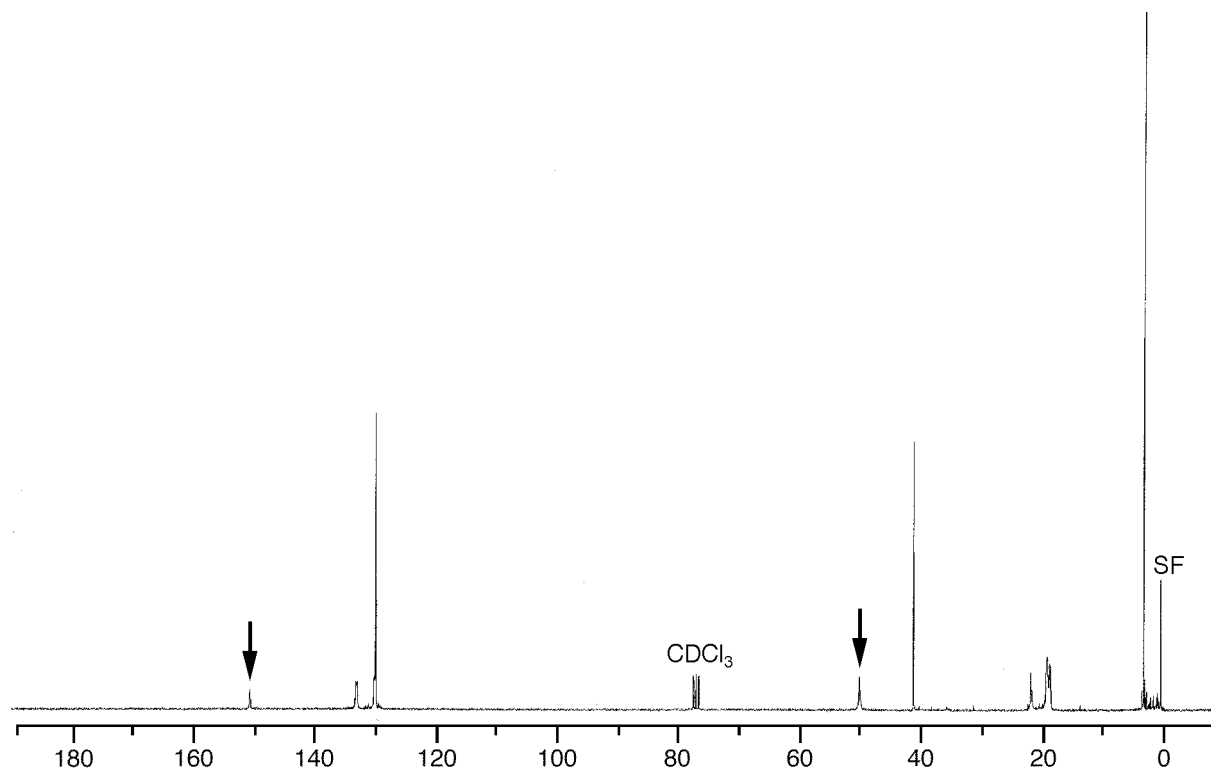


Abbildung 44.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **5e** bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.



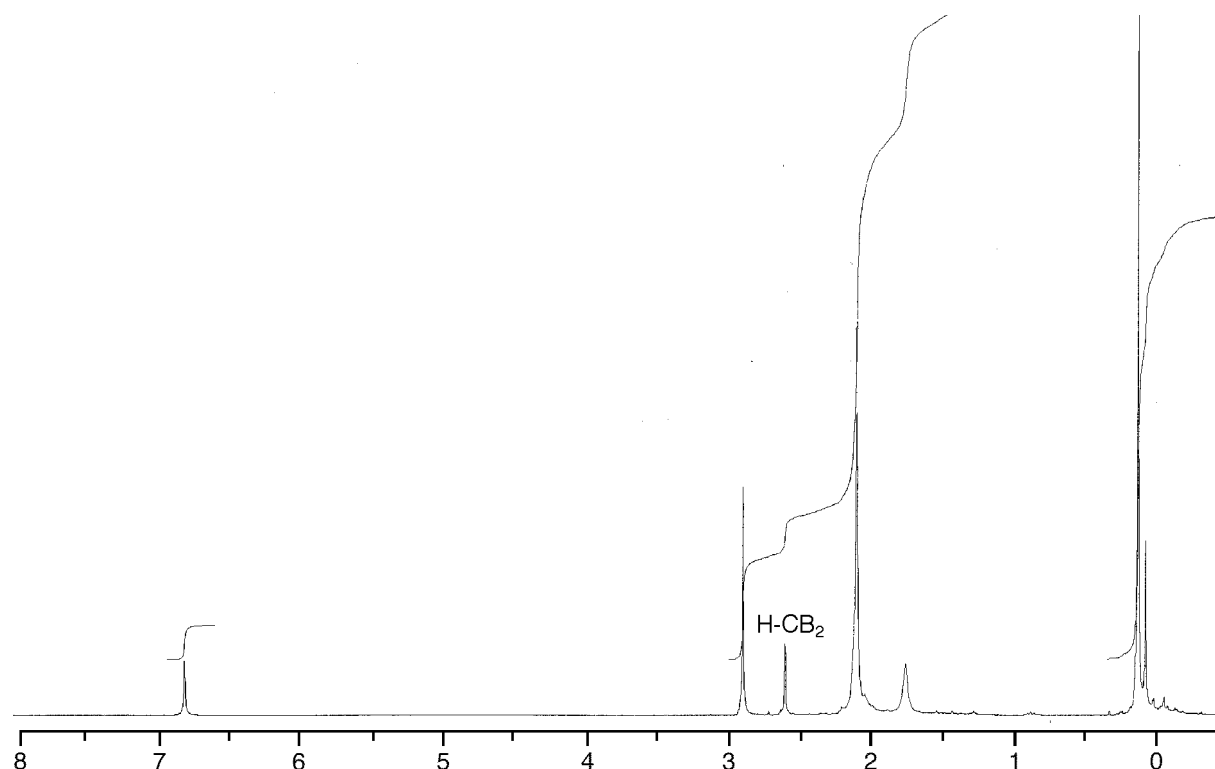
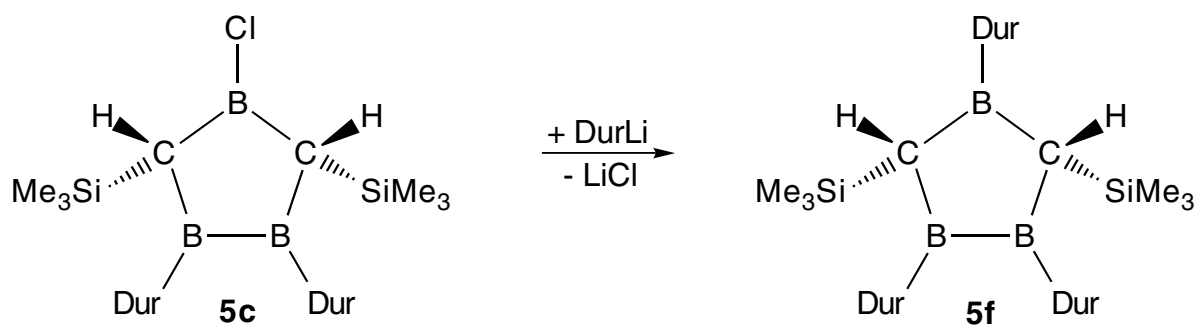


Abbildung 45.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von **5e** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ .

Die NMR-spektroskopischen Daten von **5e** werden gemeinsam mit den NMR-Daten aller 1,2,4-Triboracyclopentane in Kapitel 4.6 ab Seite 87 diskutiert.

#### 4.4.4 Synthese des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans **5f** und NMR-spektroskopische Charakterisierung

Das Chloro-triboracyclopentan **5c** reagiert mit Duryllithium innerhalb von 16 Stunden in Diethylether zum 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentan **5f**. Die Konstitution folgt aus den NMR-spektroskopischen Daten.



Die Abbildung 46 - Abbildung 49 zeigen die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans **5f**.

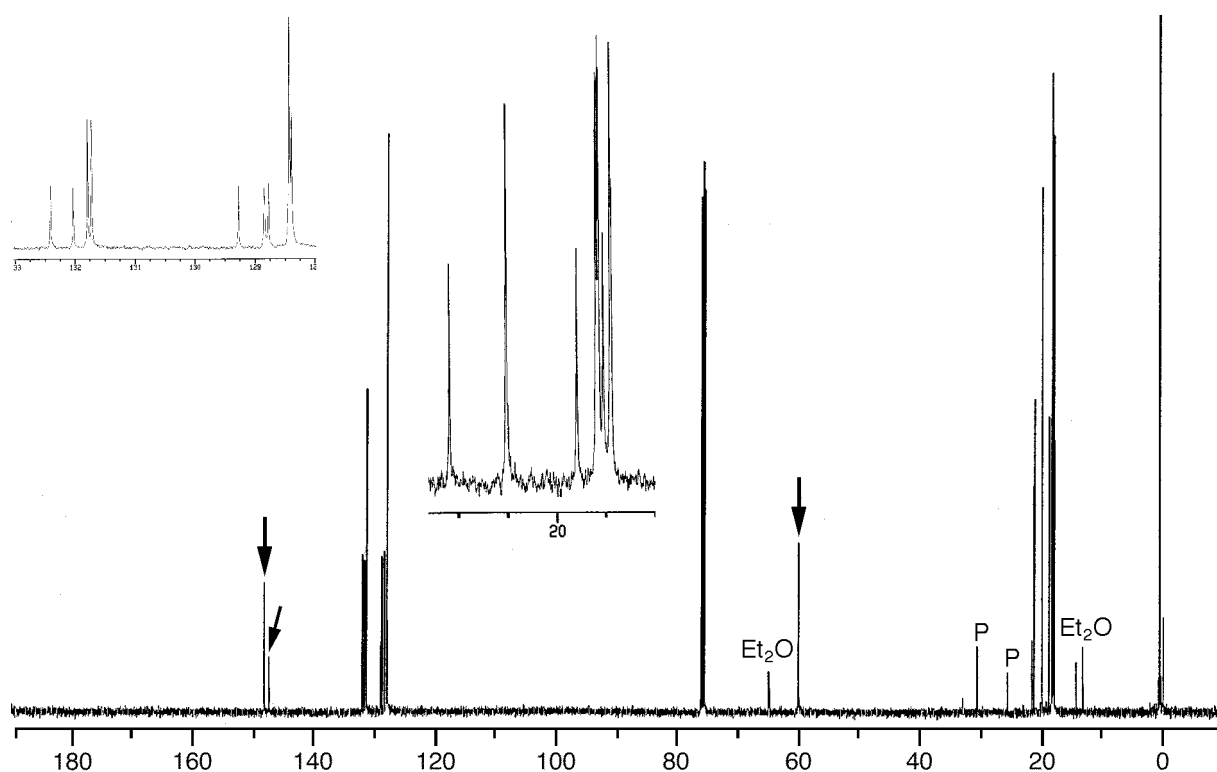


Abbildung 46.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **5f** bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome, die Inserts zeigen den Bereich von 18-23 ppm und von 128-133 ppm.

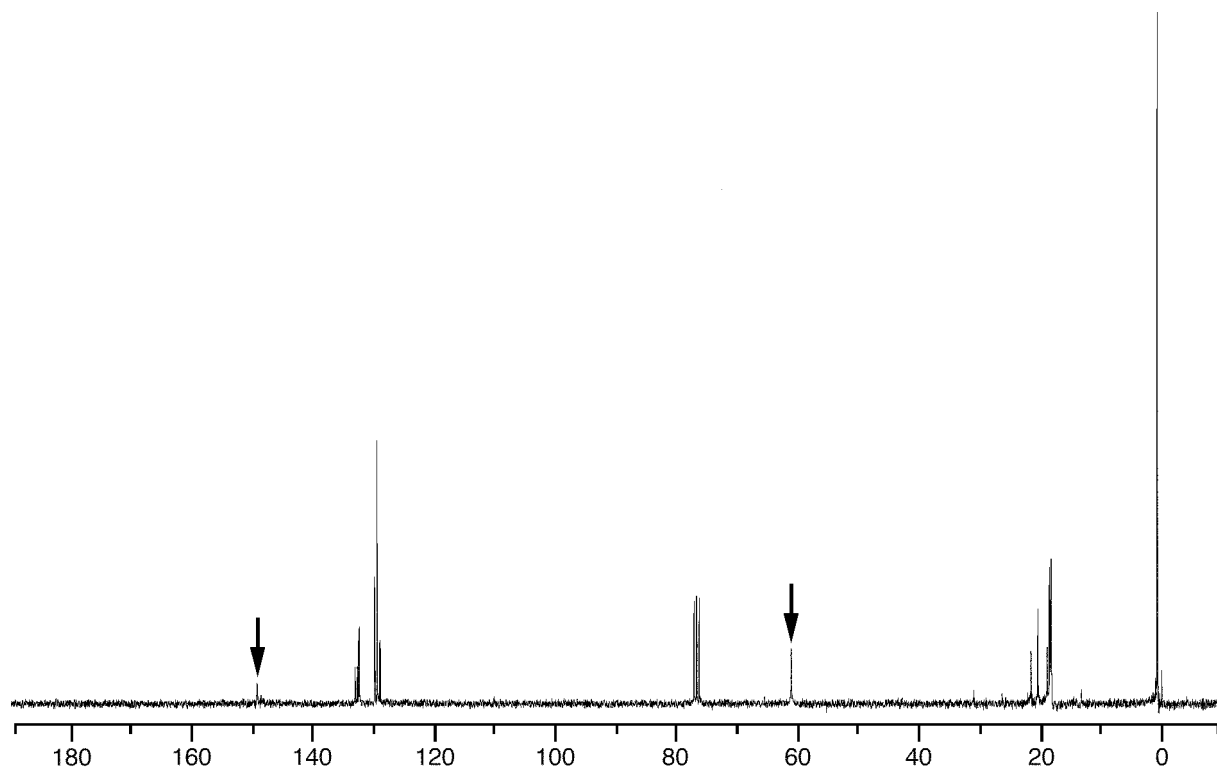


Abbildung 47.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **5f** bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

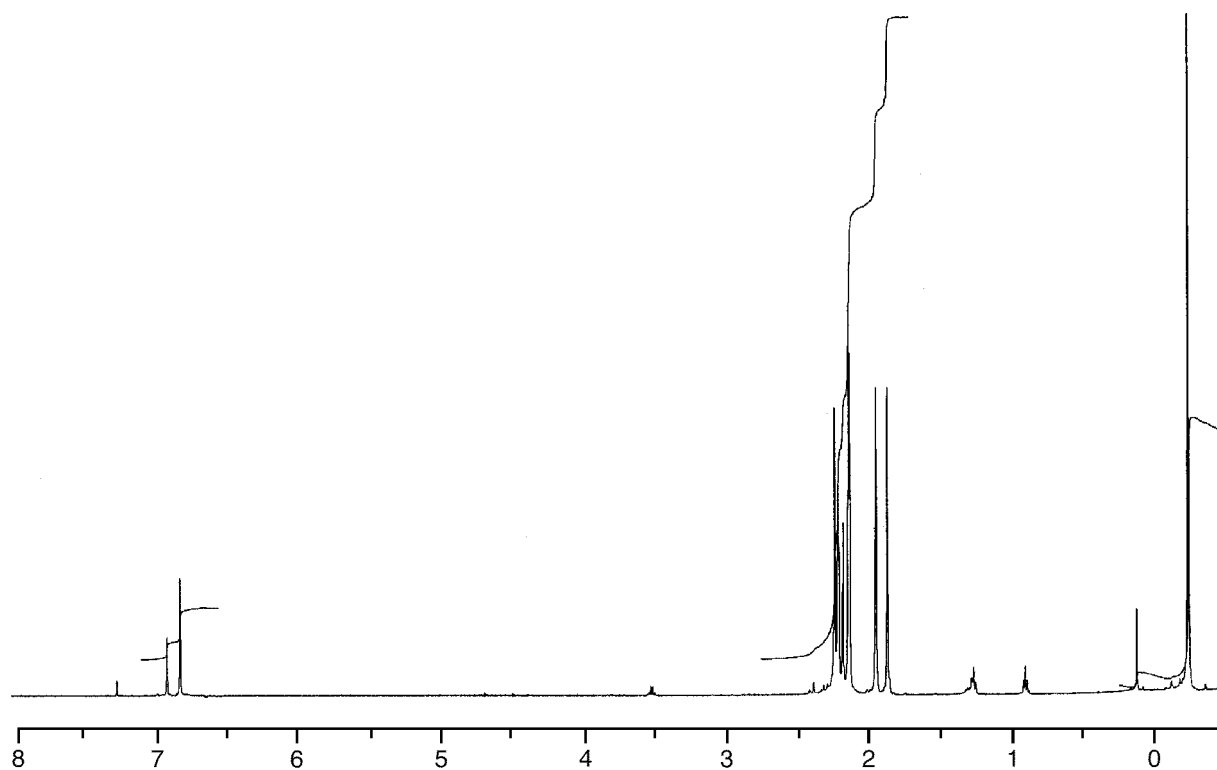


Abbildung 48.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **5f** bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

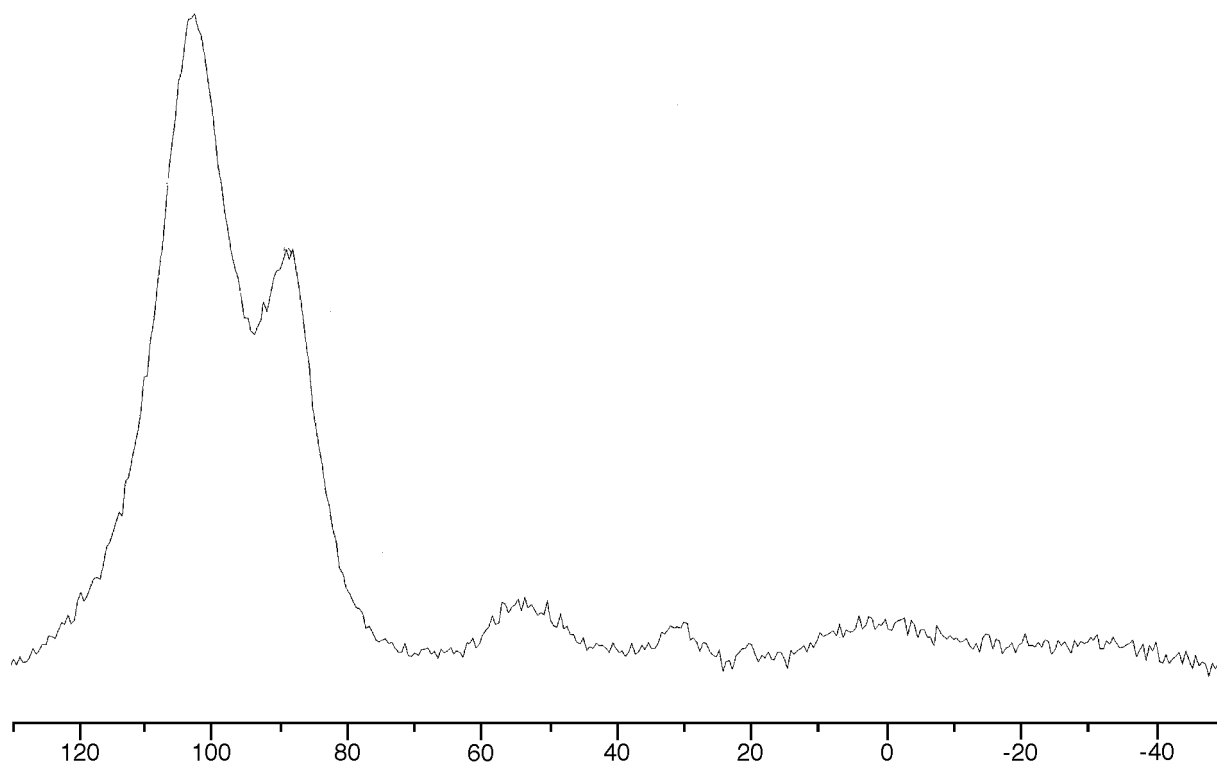
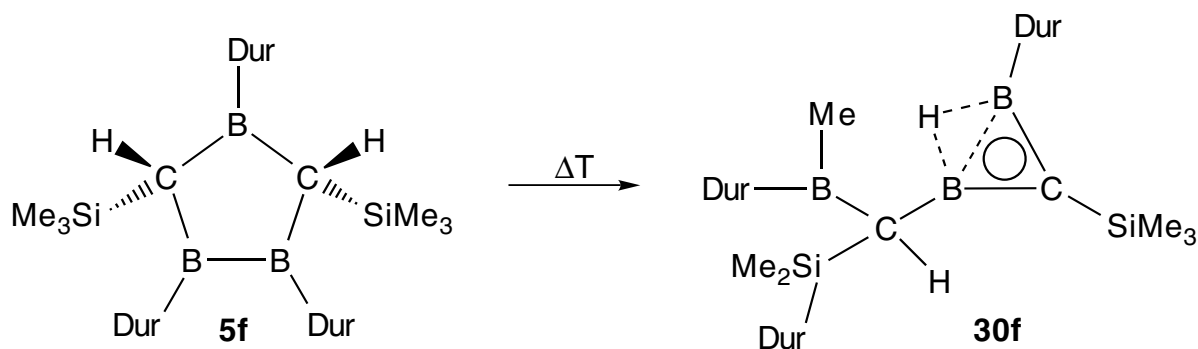


Abbildung 49.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **5f** bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in Pentan.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **5f** werden gemeinsam mit den NMR-Daten aller 1,2,4-Triboracyclopentane in Kapitel ab Seite 87 diskutiert.

#### 4.4.5 Synthese des H-verbrückten Diborirans **30f** und NMR-spektroskopische Charakterisierung

Beim Schmelzen des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans **5f** entsteht — ähnlich wie bei den thermischen Isomerisierungen der Triboracyclopentane **5b** und **5c** — das H-verbrückte Diboriran **30f**, dessen Konstitution aus den NMR-Daten folgt.



Die Abbildung 50 - Abbildung 52 zeigen die <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des H-verbrückten Diborirans **30f**.

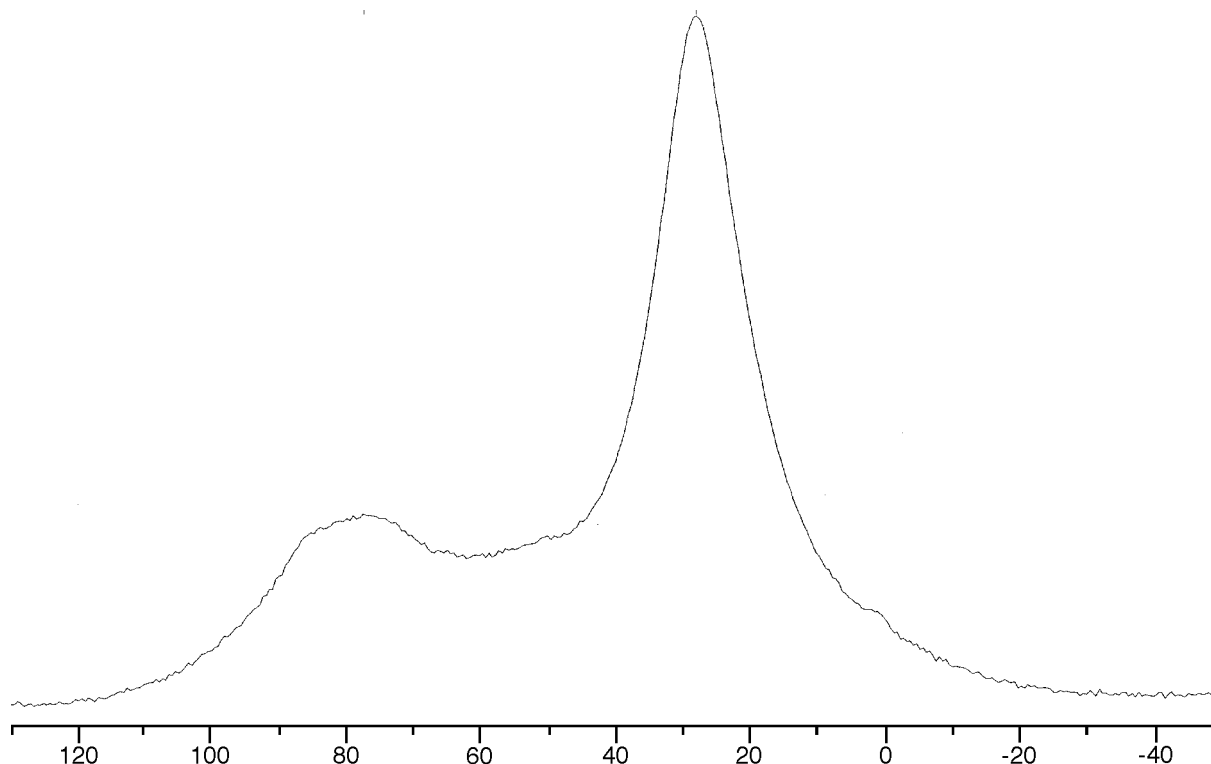


Abbildung 50. <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (96 MHz) des H-verbrückten Diborirans **30f** bei 25 °C in CDCl<sub>3</sub>.

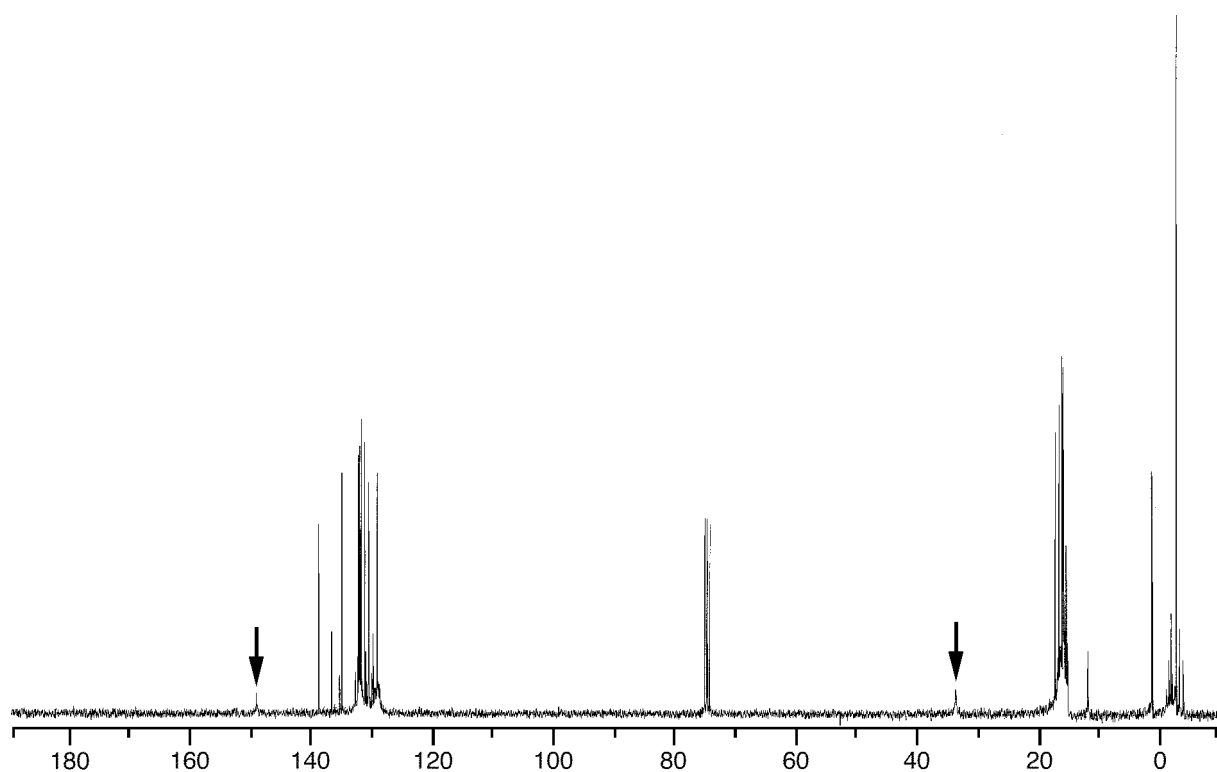


Abbildung 51.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) des H-verbrückten Diborirans **30f** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

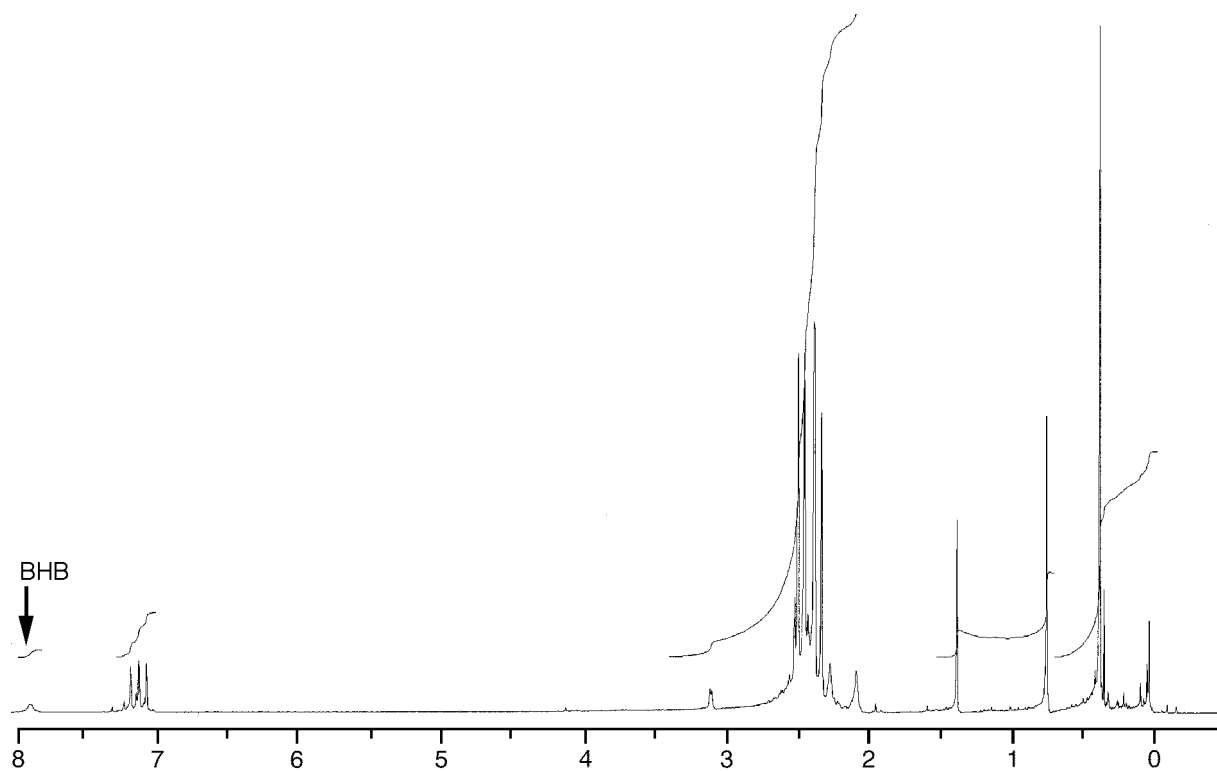


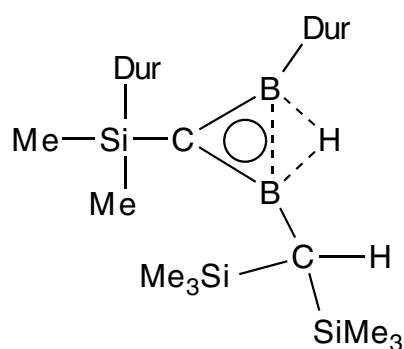
Abbildung 52.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) des H-verbrückten Diborirans **30f** bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ .

Die NMR-Daten aller neuen nichtklassisch H-verbrückten Diborirane werden im Kapitel 4.5, Seite 86 gemeinsam besprochen.

#### 4.5 Vergleich der NMR-Daten der neuen H-verbrückten Diborirane

##### 30b,c,f

Die Tabelle 17 stellt wichtige NMR-Daten der neuen H-verbrückten Diborirane **30b,c,f** denen des H-verbrückten Diborirans **31b**<sup>[45]</sup> gegenüber.

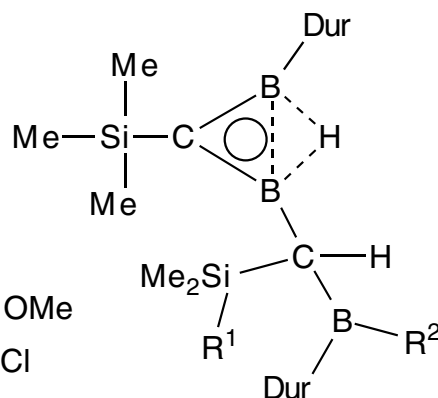


**31b**

**30b:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OMe

**30c:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Cl

**30e:** R<sup>1</sup> = Dur, R<sup>2</sup> = Dur



**30b,c,f**

Tabelle 17. Wichtige chemische Verschiebungen der H-verbrückten Diborirane **30b,c,f** im Vergleich zu **31b**.

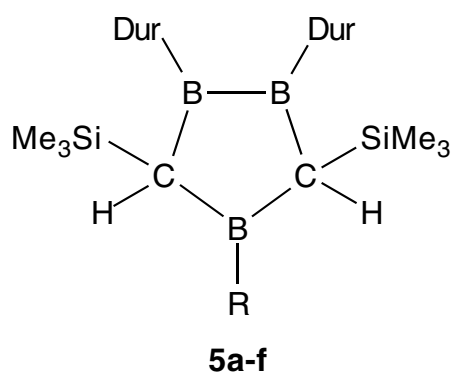
Atome	Verbindungen			
	<b>31 b</b>	<b>30 b</b>	<b>30 c</b>	<b>30 f</b>
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]				
B(1,2)	29	29	29	28
B(3)	-----	52	-----	77
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]				
CB <sub>2</sub>	130.4	[a]	[a]	[a]
<i>i</i> -C (B-Gerüst)	134.4	[a]	[a]	[a]
<i>i</i> -C (BR <sup>2</sup> )	-----	141.6	[a]	141.6
H-CMe <sub>2</sub> SiR <sup>1</sup>	-----	23.5 (108.8 Hz)	[a]	37.1 (113.7 Hz)
Me <sub>3</sub> Si-CB <sub>2</sub>	-----	0.8 oder 1.3	[a]	1.7
$\delta^1\text{H}$ [ppm]				
HB <sub>2</sub>	7.36	7.73	7.73	7.85

H-CSiMe <sub>2</sub> R <sup>1</sup>	_____	[a]	[a]	3.05
SiMe <sub>3</sub> CB <sub>2</sub>	0.52	0.22 oder 0.26	[a]	0.34

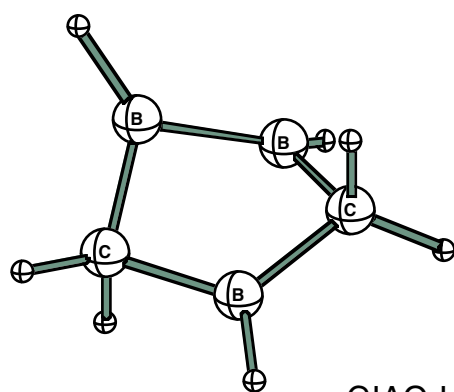
[a]: nicht beobachtet

#### 4.6 Vergleich der NMR-Daten der 1,2,4-Triboracyclopentane 5a bis 5f mit denen für die berechneten 5u,cu

Die Tabelle 18 stellt die wichtigsten <sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten der neuen 1,2,4-Triboracyclopentane **5a-f** den für die berechneten Verbindungen **5u** und **5cu** gegenüber.

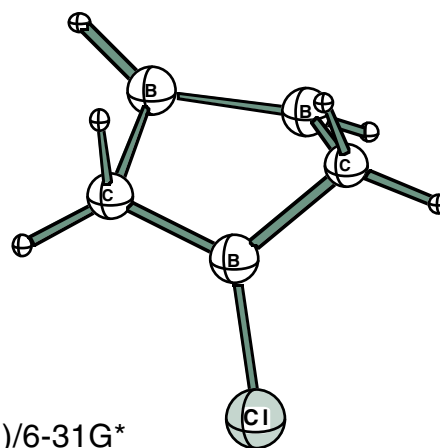


- a:** R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**b:** R = OMe  
**c:** R = Cl  
**d:** R = Me  
**e:** R = NMe<sub>2</sub>  
**f:** R = Dur



**5u**

GIAO-HF/6-31G\*//MP2(full)/6-31G\*



**5cu**

Tabelle 18. Wichtige chemische Verschiebungen von **5a-f** sowie von **5cu,u**.

Atome	Verbindungen							
	<b>c-5a</b>	<b>t-5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5cu</b> <sup>[a]</sup>	<b>5d</b> <sup>[b]</sup>	<b>5e</b>	<b>5u</b> <sup>[a]</sup>
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]								
SiMe <sub>3</sub>	4.5	3.7	3.2	3.0	_____	3.5	1.6	_____
H-CB <sub>2</sub>	60.1	65.6	49.8	60.8	34.5 <sup>[c]</sup>	49.3	61.3	37.0 <sup>[d]</sup>

	(99.7)	(106.2)	(98.0)	(102.2)	(112.2)	(99.3)	(87.7)	
<i>p</i> -C	130.4	130.3	129.5	129.7	_____	129.3	129.0 129.7	_____
<i>i</i> -C	149.0	149.7	149.6	148.4	_____	150.0	148.9 149.4	_____
$\delta^1\text{H}$ [ppm]								
SiMe <sub>3</sub>	0.30	-0.30	0.28	0.22	_____	0.66	-0.21	_____
H-CB <sub>2</sub>	3.13	3.31	2.33	2.78	_____	3.10	2.18 <sup>[a]</sup>	_____
<i>p</i> -H	6.89	6.86	6.87	6.89	_____	7.25	6.82, 6.92	_____
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]								
B-B	92	92	94	94	94.1	92	102	95.6
BC <sub>2</sub>	60	60	53	74	73.0	45	88	79.4

[a]: MP2(FULL)/6-32G\*; [b]: -40°C; [c]: Kopplungskonstante berechnet mit SOS-DFPT-Perdew/IGLO\_III/MP2(FULL)/6-31G\*; [d]: nicht berechnet.

Die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der benachbarten Boratome der neuen Triboracyclopentane **5a-f** liegen zwischen 92 ppm bei **5a** und 102 ppm beim Triduryltriboracyclopentan **5f** und sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten chemischen Verschiebungen von **5u,cu** mit 95.6 bzw. 94.1 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Gerüst-Boratome mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen variieren, je nach Substituent, von 45 ppm beim Dimethylaminotriboracyclopentan **5d** bis hin zu 88 ppm bei **5f**, das keinen Donorsubstituenten an dem Boratom trägt. Das Boratom, das die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe bei **5b** (60 ppm) trägt, ist gegenüber **5d** (45 ppm) mit Dimethylamino-Substituent um 15 ppm entschirmt. Ursache hierfür dürfte die eingeschränkte Wechselwirkung des freien Elektronenpaars der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe mit dem leeren p-Orbital des Boratoms sein, da der sperrige Substituent keine optimale Orbitalüberlappung zulässt, die beim kleineren Dimethylamino-Rest möglich ist.

Die Boratome mit Chloratom und Methoxyrest haben chemische Verschiebungen von 74 (**5c**) und 53 ppm (**5b**) und liegen somit im Bereich, die man für diese Substituenten an Boratomen erwartet.<sup>[30]</sup>



Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Gerüsts liegen – bis auf **5b,d** – im Bereich von 60 ppm und sind gegenüber den berechneten  $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Werten um etwa 15 ppm zu tiefem Feld verschoben. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Substituenten (H-Atome und Duryl- bzw. Trimethylsilylgruppen) ist dies als gute Übereinstimmung zu werten. Die chemischen Verschiebungen der Gerüst-C-Atome des Triboracyclopentans **5b** mit Methoxygruppe und **5d** mit Dimethylaminorest liegen im Bereich von 50 ppm und sind gegenüber z.B. **5a** um ca. 10 ppm gegenüber abgeschirmt. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der *para*-C-Atome liegen bei durchschnittlich 130 ppm, die der *ipso*-C-Atome bei 148-150 ppm und somit im Bereich der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die man für Durylgruppen an ungeladenen Boratomen erwartet. Die  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der Triboracyclopentane **5a-f** liegen zwischen 89 und 106 Hz und sind deutlich kleiner, als Kopplungskonstanten von  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen ohne Donor-Substituenten (Ethan 124.9 Hz).<sup>[31]</sup> Ursache hierfür dürfte der erhöhte *p*-Anteil des Hybridorbitals der Gerüst-Kohlenstoffatome sein, der durch die benachbarten elektropositiven Ring-Bor- und Siliciumatome verursacht wird.

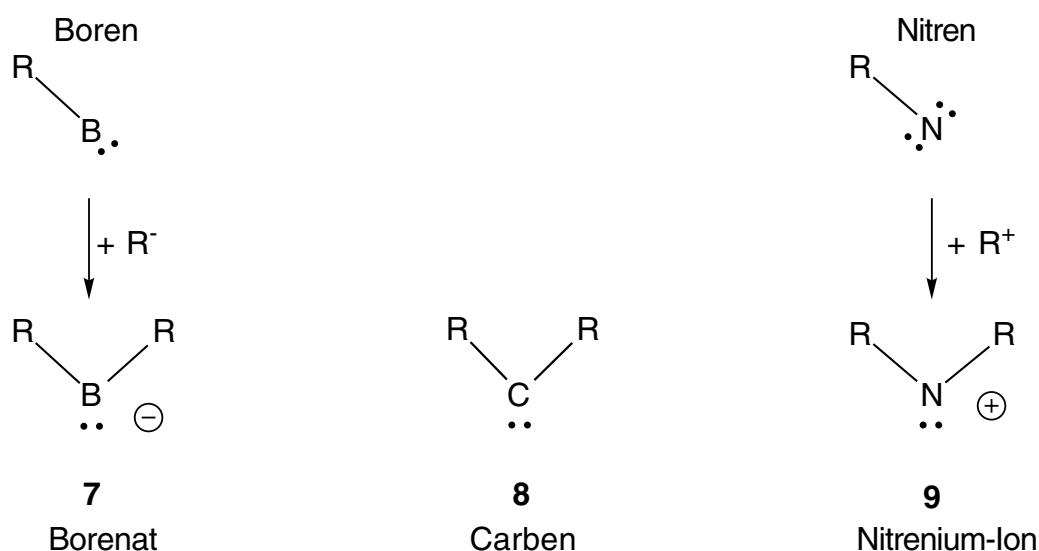
Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome, die an die Gerüst-Kohlenstoffatome gebunden sind, haben Werte von 2.18 ppm (**5f**), 2.33 ppm (**5b**), 3.10, 3.13 ppm bei **5d**, *cis*-**5a** und 3.31 ppm (*trans*-**5a**). Die Verschiebungen der *para*-Wasserstoffatome der Durylreste liegen zwischen 6.86 ppm und 6.92 ppm und sind charakteristisch für H-Atome von Durylresten, die an nichtgeladene Boratome gebunden sind.

## 5 Carben-Analoge des Bors: Borenate

### 5.1 Problemstellung

Carbene **8**<sup>[5]</sup> und deren Stickstoffanaloge, die Nitrenium Ionen **9**,<sup>[6]</sup> sind durch Kristallstrukturen charakterisiert. Carben-Analoge des Bors, die Borenat Ionen **7**, wurden dagegen bisher nur in der Gasphase beobachtet<sup>[7]</sup> und theoretisch behandelt.<sup>[7, 8]</sup>

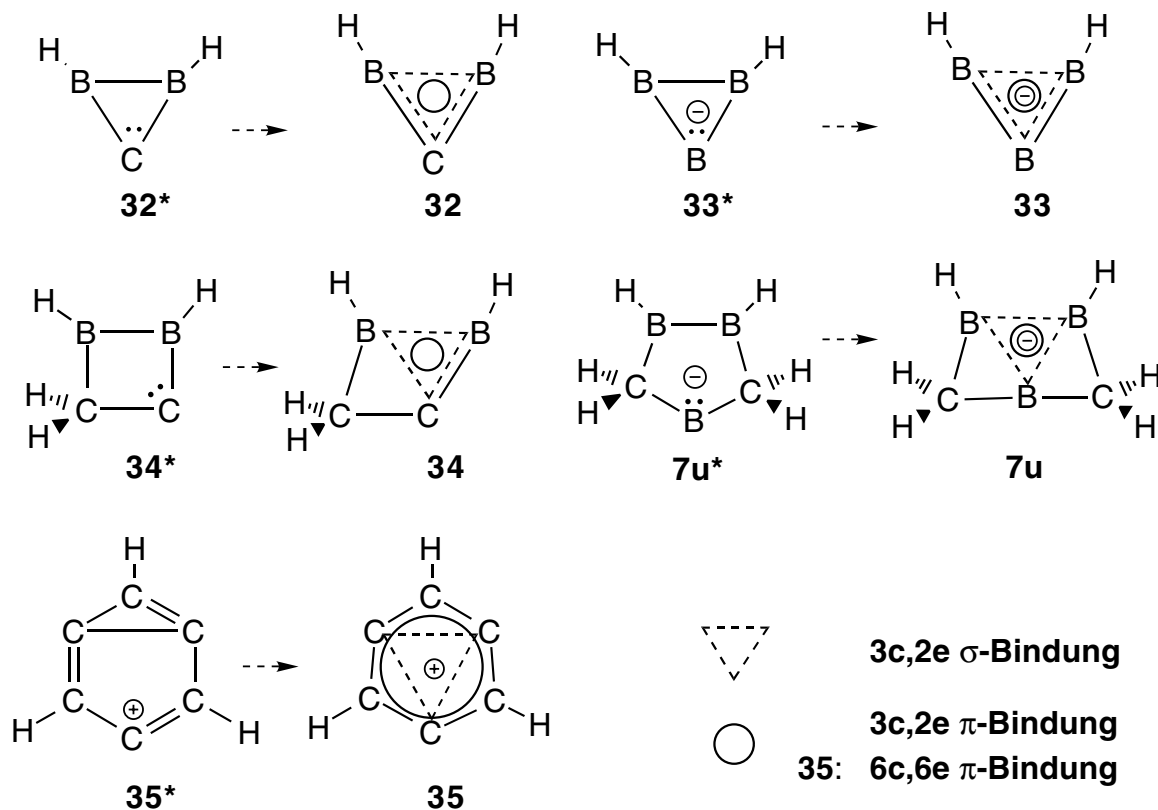
Den Namen "Borenat Ion" für Carben-Analoge des Bors schlagen wir in Analogie zu "Nitrenium Ion" für die Carben-Analogen des Stickstoffs vor: ein Nitren N-R wird durch Addition eines Kations  $R^+$  zu einem Nitrenium Ion  $R_2N^+$  **9**, ein Boren B-R durch Addition eines Anions  $R^-$  zu einem Borenat Ion  $BR_2^-$  **7**.



Mit dem Bor-Anion **7a** ergänzen wir hier die Reihe der isoelektronischen Prototypen **7-9** um ein erstes Derivat von **7**. Doppelaromatizität,<sup>[19]</sup> für die Stammverbindung durch Rechnungen von M. Hofmann und G. Subramanian (Arbeitskreis Schleyer, Erlangen) belegt, ist der Schlüssel zum Verständnis der elektronischen Struktur von **7a,u** und verwandter Verbindungen.

Gestützt auf ab initio Rechnungen und NBO-Analysen<sup>[32]</sup> wurde die elektronische Struktur des Carbens **32**<sup>[33]</sup> und des Borenat Ions **33**<sup>[7]</sup> wie folgt erklärt.<sup>[34]</sup> In den klassischen Darstellungen **32\*** und **33\*** bevorzugt das Elektronenpaar das p-Orbital des Carben- bzw. Borenat-Zentrums vor dem Hybrid-Orbital in der Molekülebene, weil es bei dieser „inversen“ Besetzung mit den leeren p-Orbitalen der benachbarten B-B-Einheit eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen ( $3c,2e$ )- $\pi$ -Bindung bilden kann und das leere Hybrid-Orbital mit der B-B- $\sigma$ -Bindung zusätzlich eine

3c,2e- $\sigma$ -Bindung. Dies wird in den Schemata durch einen Kreis für eine 3c,2e- $\pi$ -Bindung zum Ausdruck gebracht und durch ein gestrichelt gezeichnetes Dreieck für eine 3c,2e- $\sigma$ -Bindung.



Moleküle mit zwei zueinander orthogonalen Systemen von  $(4n+2)$  Elektronen in cyclischer Konjugation wurden erstmals am Beispiel des 3,5-Dehydrophenyl-Kations **35** diskutiert und als Doppelaromaten bezeichnet.<sup>[19]</sup> Derivate von **34**, der Monohomoform von **32**, sind bekannt.<sup>[33, 34]</sup> Das hier beschriebene **7a** ist ein Derivat von **7u**, der Bishomoform von **33**.

Eine NBO-Analyse<sup>[32]</sup> rechtfertigt die Beschreibung von **7u** mit je einer BBB-3c,2e- $\sigma$ - und 3c,2e- $\pi$ -Bindung. Es kann somit, wie **32-34** und das 3,5-Dehydrophenyl-Kation **35**,<sup>[19]</sup> zur Klasse der Doppelaromaten gezählt werden. Die Aromatizität von **7u** äußert sich in einer starken Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität (-30.3 ppm cgs) und einer deutlichen diamagnetischen Erhöhung der Suszeptibilität (-18.7 ppm cgs gemäß Gleichung 1 (Abbildung 53, Seite 92), CSGT-SCF/6-31+G\*\*/MP2(FU)/6-31G\*). Die Stabilisierung (MP2(FU)/6-31G\* + 0.94 ZPE) von **7u** durch Ausbildung der 3c,2e-Bindungen kann über Gleichung 1 (Abbildung 53, Seite 92) zu 92 kcal mol<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Für ein in der Geometrie von **7u\*** willkürlich fixiertes und damit klassisches Borenat errechnet man

eine gegenüber **7u** um 90 kcal mol<sup>-1</sup> erhöhte Energie. Die über Gleichung 2 (Abbildung 53, Seite 92) berechnete Stabilisierungsenergie für **34** beträgt 93.7 kcal mol<sup>-1</sup>. **7u** und **34** sind danach vergleichbar stark stabilisiert wie der Prototyp **36a** der Arduengo-Carbene (vergl. Gleichung 3, Abbildung 53, Seite 92).

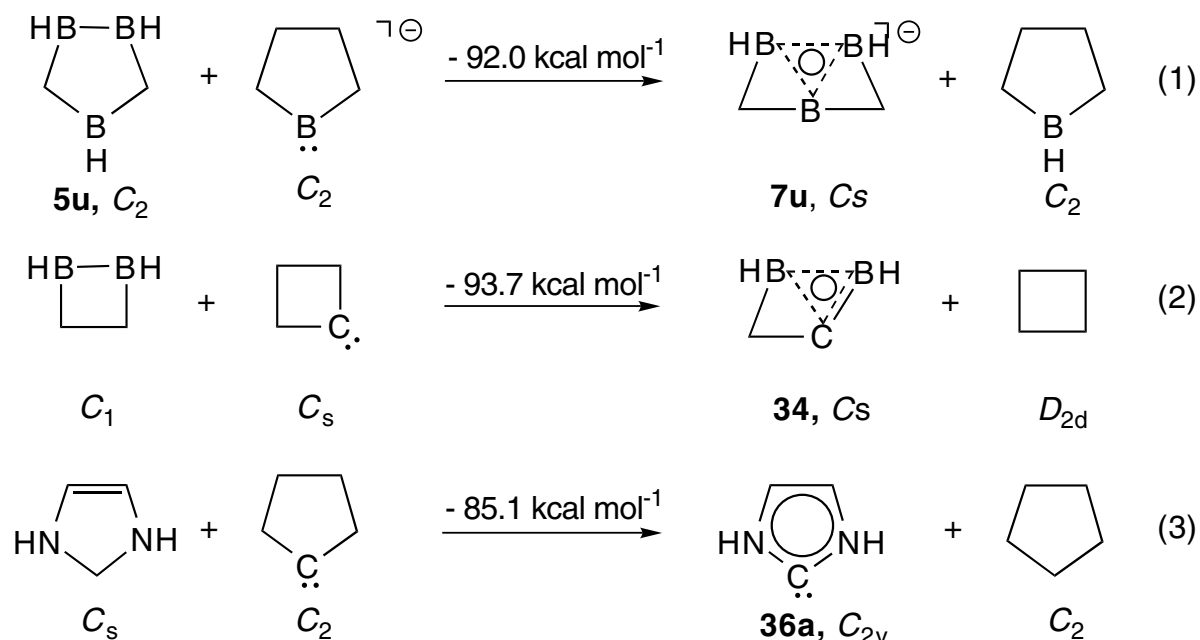
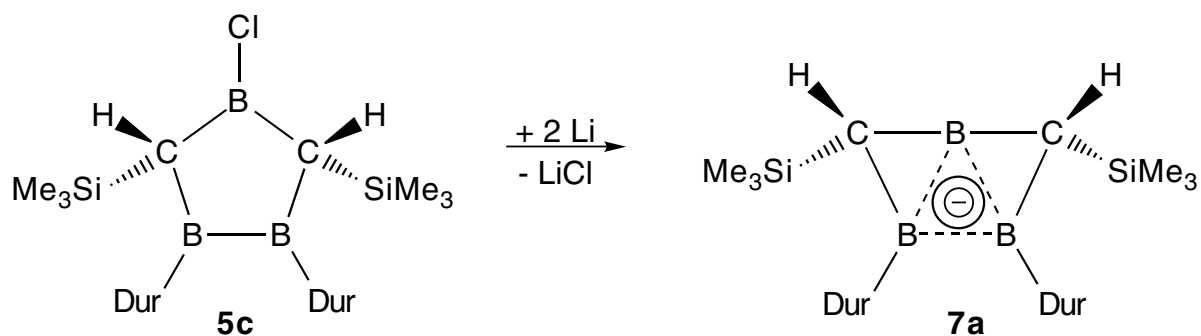


Abbildung 53. Berechnete Stabilisierungsenergien. Gleichungen 1-3.

Die klassische Form **7u**\* läßt erkennen, daß 1,2,4-Triboracyclopentane geeignete Edukte zur Herstellung von Derivaten von **7u** sein könnten. Hier sollte versucht werden, das Borenat **7a** durch Reduktion des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** zu erhalten, NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und die Geometrie von **7a** durch eine Röntgenstrukturanalyse zu ermitteln.

## 5.2 Darstellung des Borenats **7a** durch Reduktion des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** mit Lithium in THF und Charakterisierung

Durch Umsetzung des Chlorotriboracyclopentans **5c** mit Lithiumstaub in THF bzw. THF-d<sub>8</sub> bei 0 °C erhält man ein weitgehend einheitliches Reduktionsprodukt, dem wir aufgrund seiner NMR-spektroskopischen Daten die Konstitution des Borenats **7a** zuordnen.



Die Abbildung 54 - Abbildung 64 zeigen die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, sowie eine  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelation (C-H-Cosy) des Borenats **7a**.

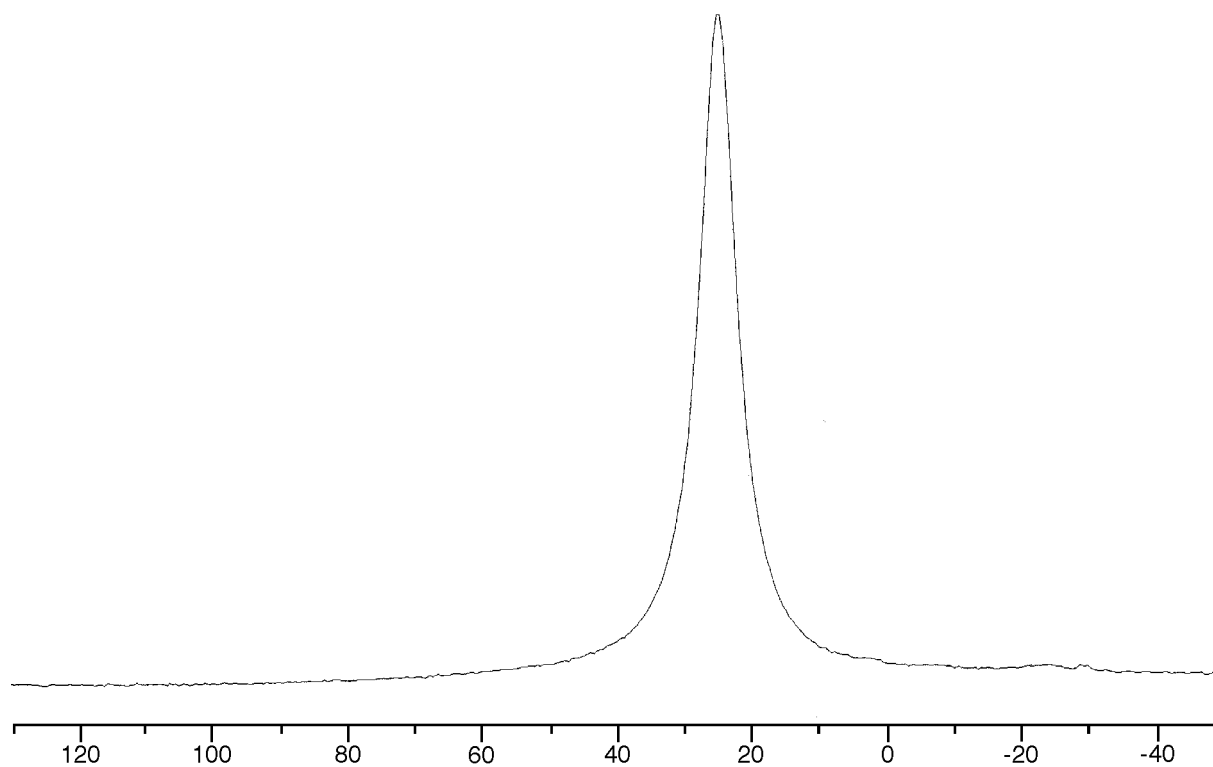


Abbildung 54.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) des aus  $\text{Et}_2\text{O}$  kristallisierten **7a** bei RT in THF- $d_8$ .

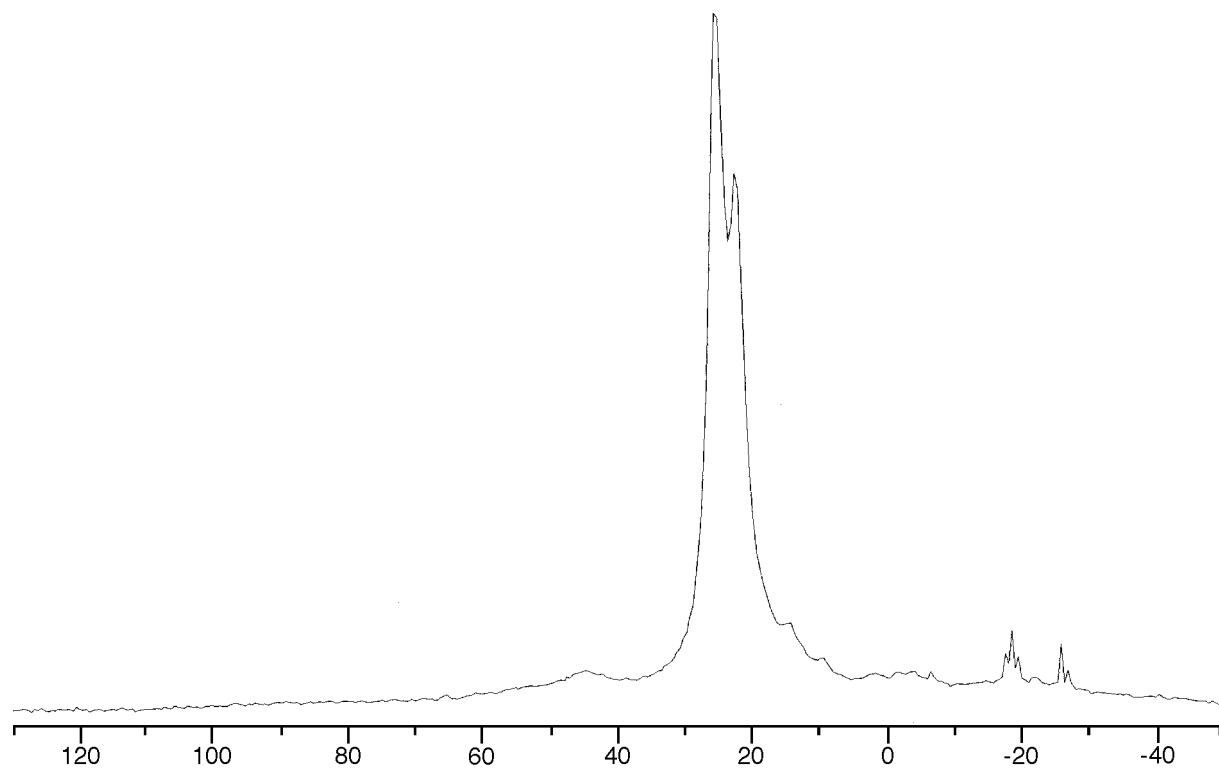


Abbildung 55.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **7a** bei RT in  $\text{Et}_2\text{O}$  (verdünnt).

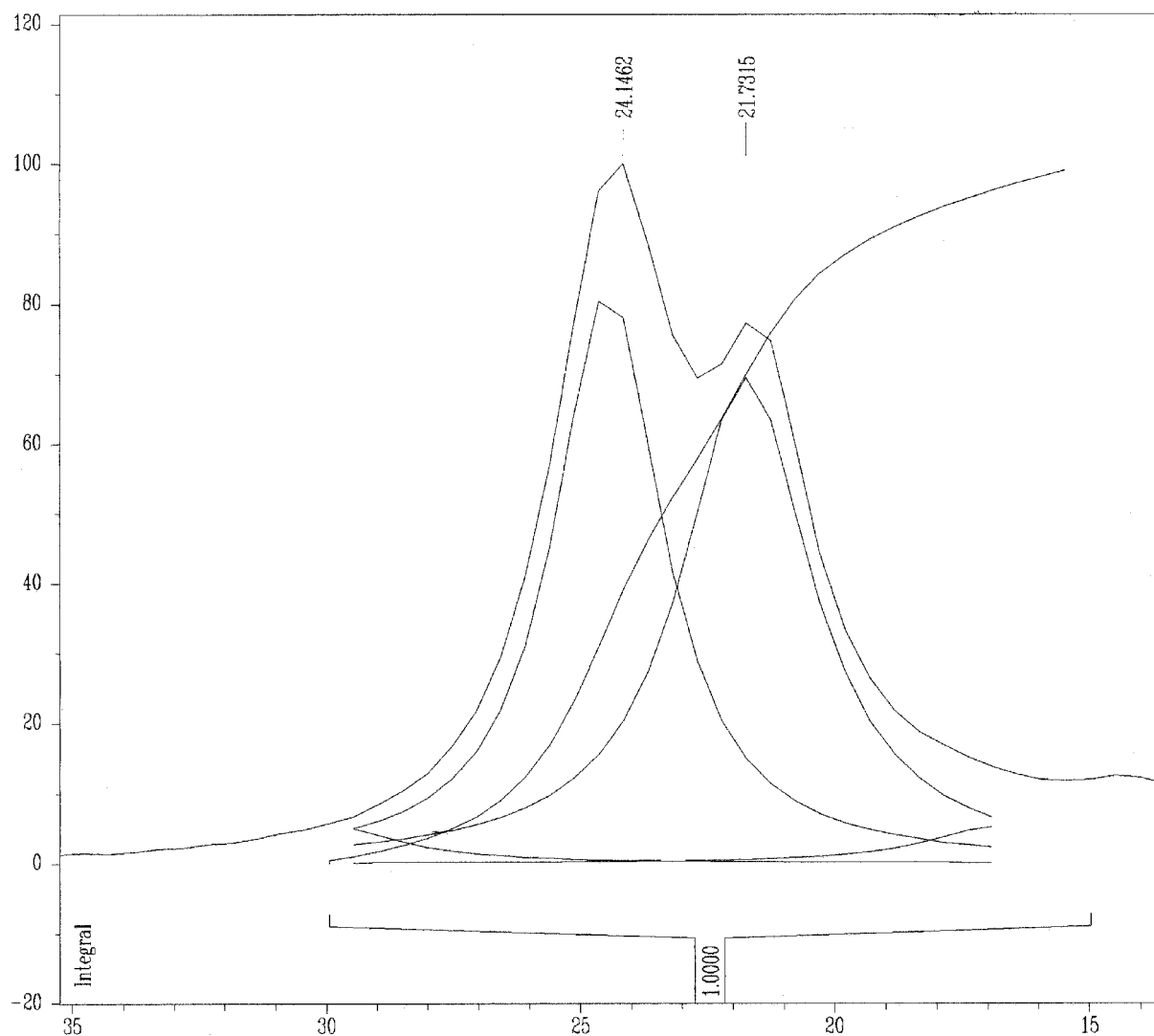


Abbildung 56. Spreizung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums (96 MHz) von **7a** bei RT in  $\text{Et}_2\text{O}$  zwischen 14-35 ppm. Die beiden Signale wurden zusätzlich integriert und ihre Maxima mit der „Deconvolution“-Funktion von „1-D-Win-NMR“ ermittelt.

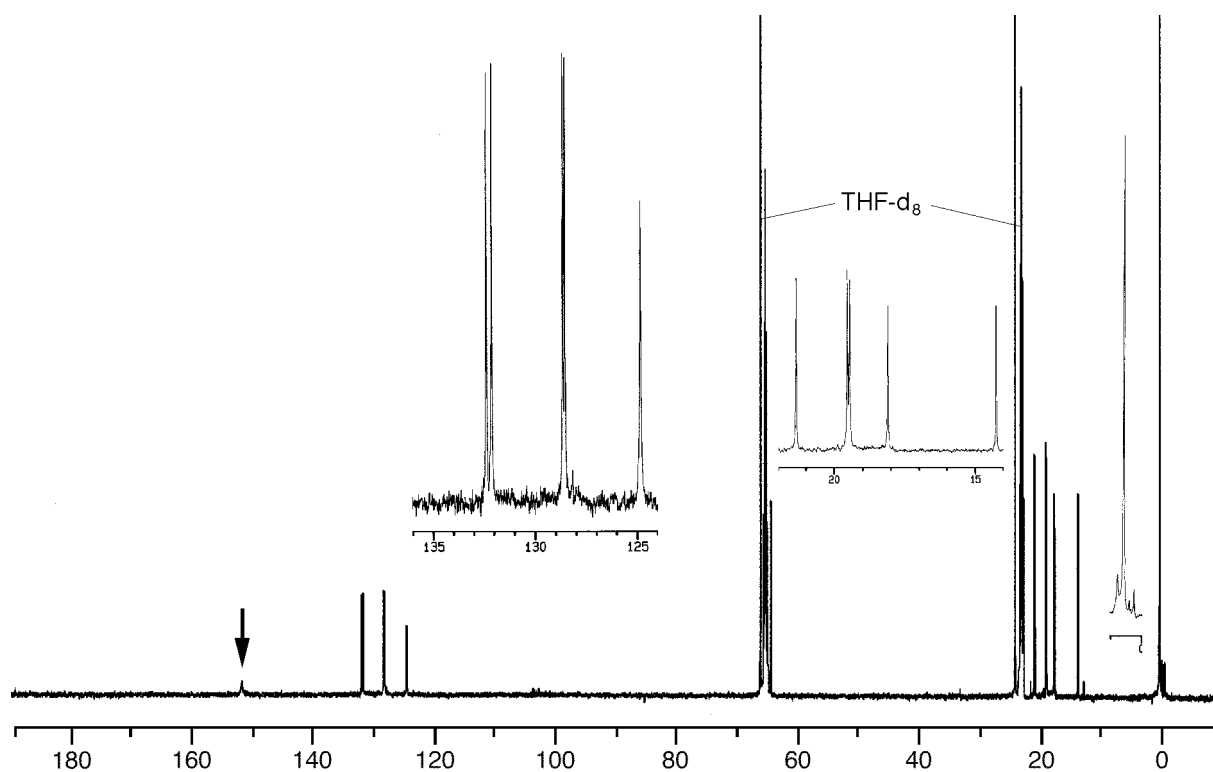


Abbildung 57.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **7a** bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Der Pfeil kennzeichnet ein Signal eines borgebundenen Kohlenstoffatoms, die Inserts zeigen die Bereiche von 0-2, 14-22 und 124-136 ppm.

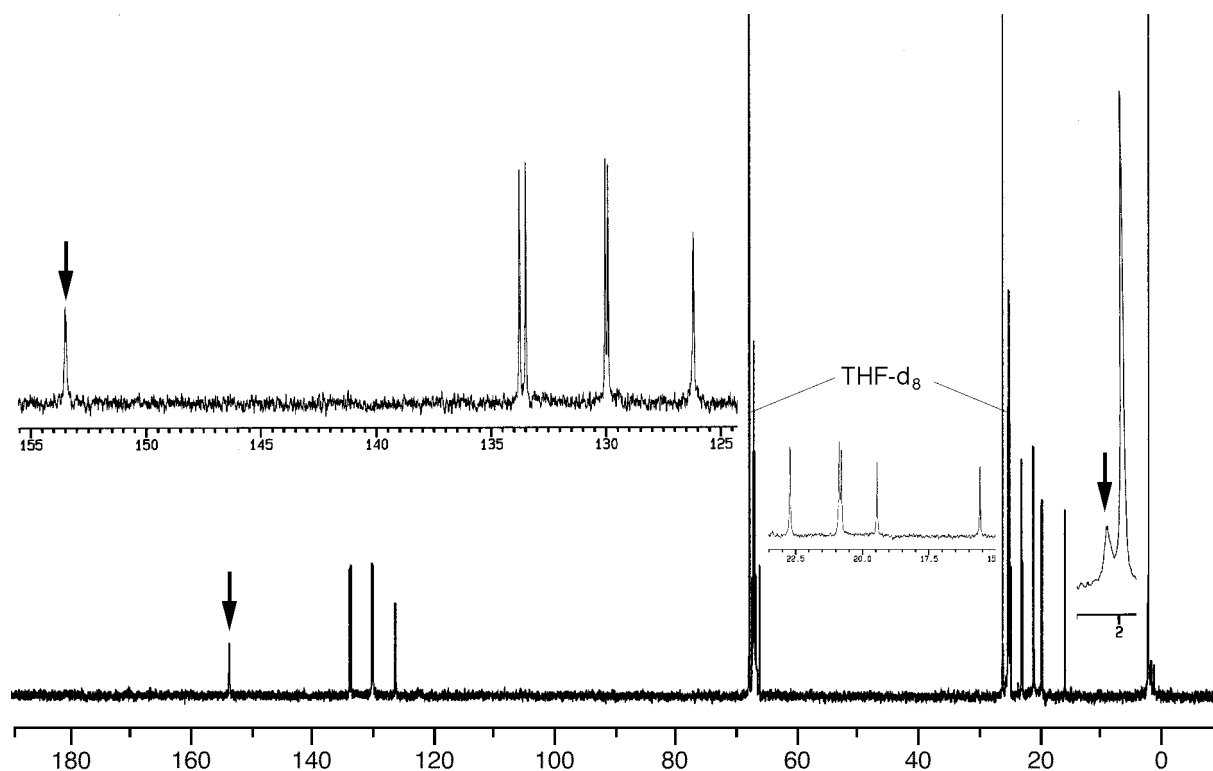


Abbildung 58.  $^{11}\text{B}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **7a** bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Der Pfeil kennzeichnet ein Signal eines borgebundenen Kohlenstoffatoms. Die Inserts zeigen die Bereiche von 1-2.5, 15-23.5 und 125-155.5 ppm.



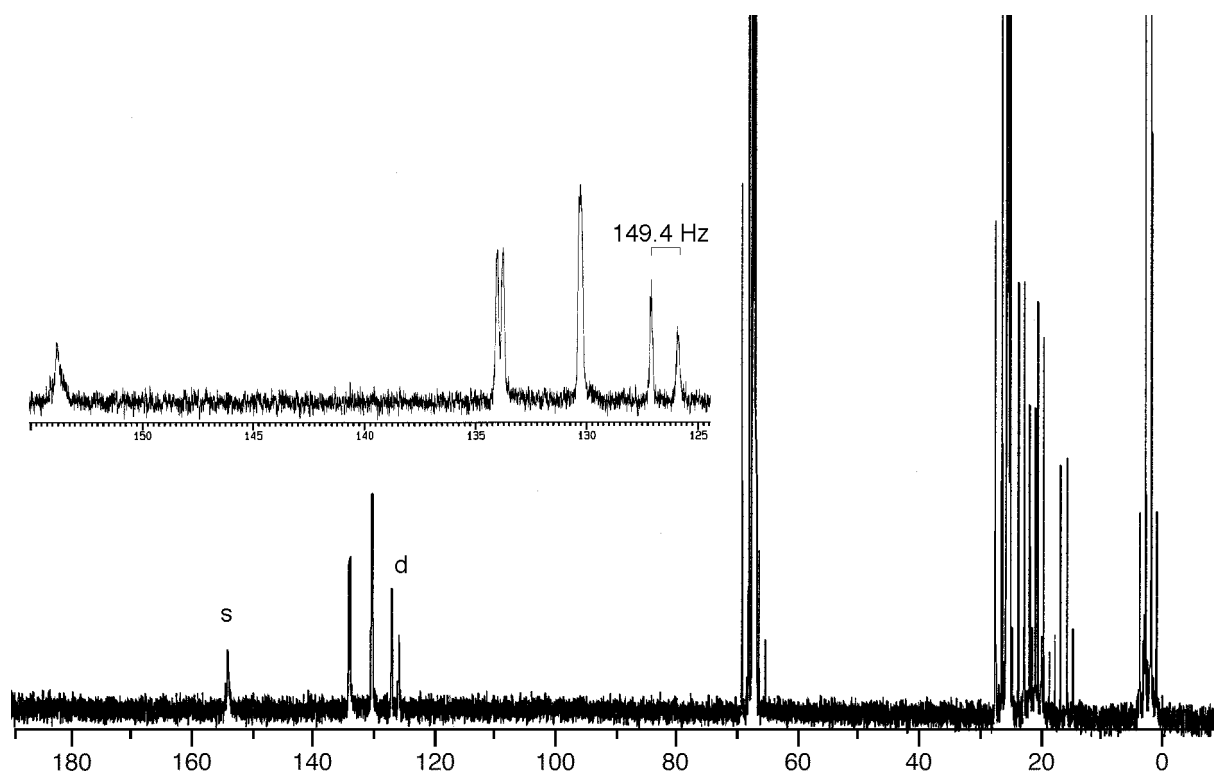


Abbildung 59.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gekoppeltes NMR-Spektrum (125 MHz) von **7a** bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Der Insert zeigt den Aromatenbereich zwischen 124.8 und 160 ppm.

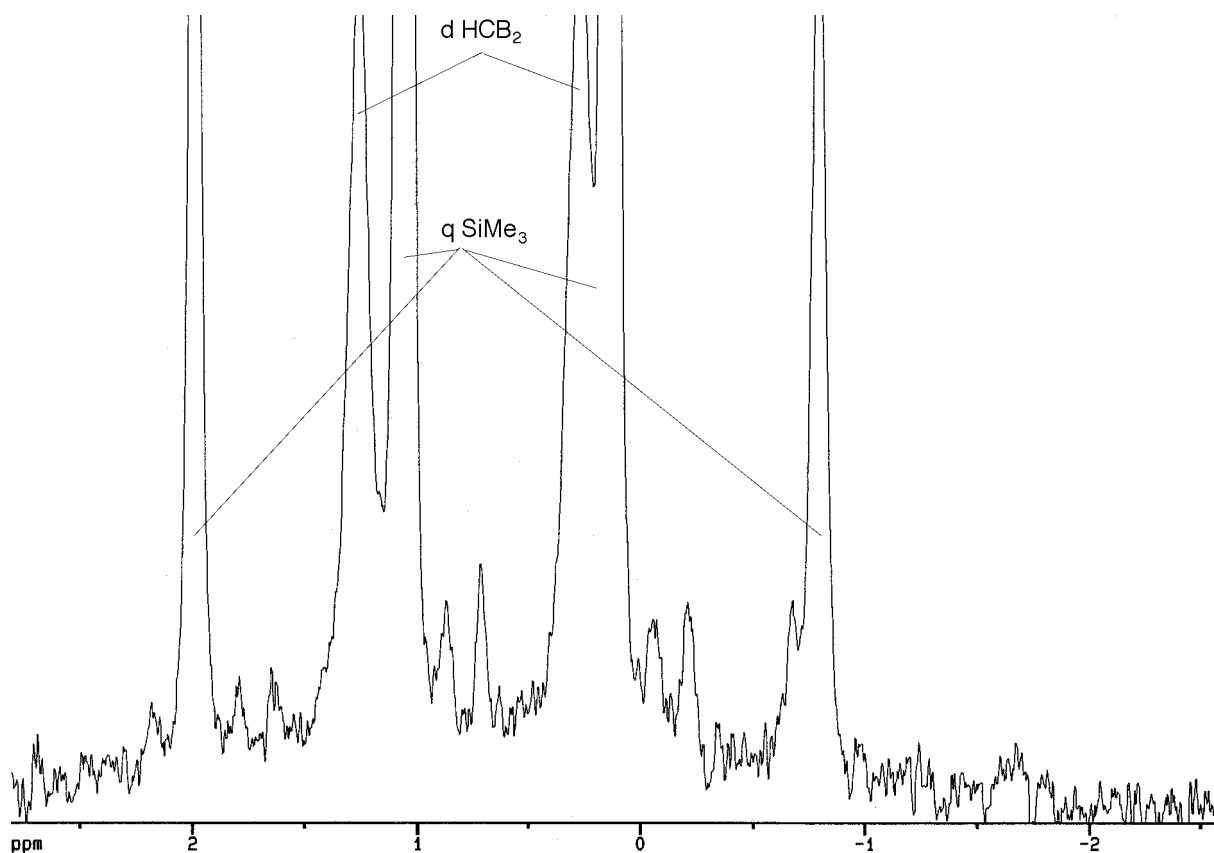


Abbildung 60.  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -gekoppeltes NMR-Spektrum (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt) von **7a** bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Der Ausschnitt zeigt den Bereich zwischen -3 bis 3 ppm.

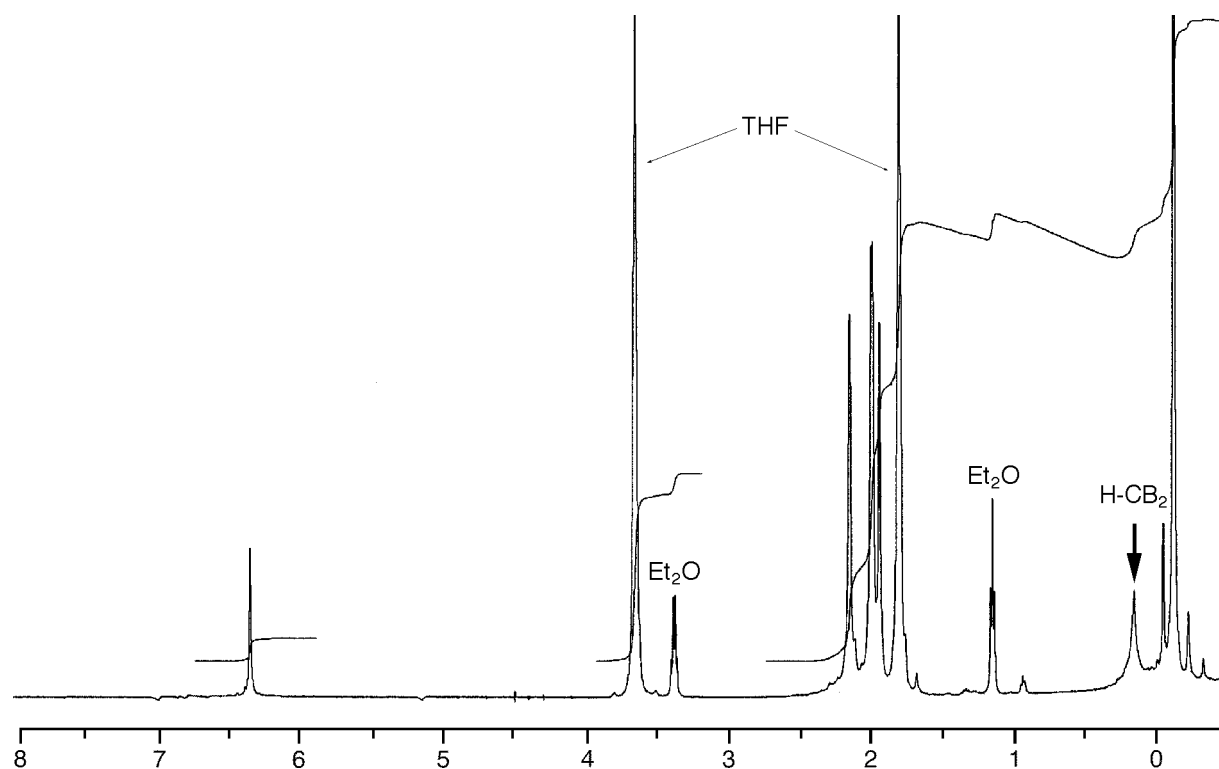


Abbildung 61.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **7a** bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Der Pfeil kennzeichnet das Signal der beiden an die Gerüst-C-Atome gebundenen H-Atome.

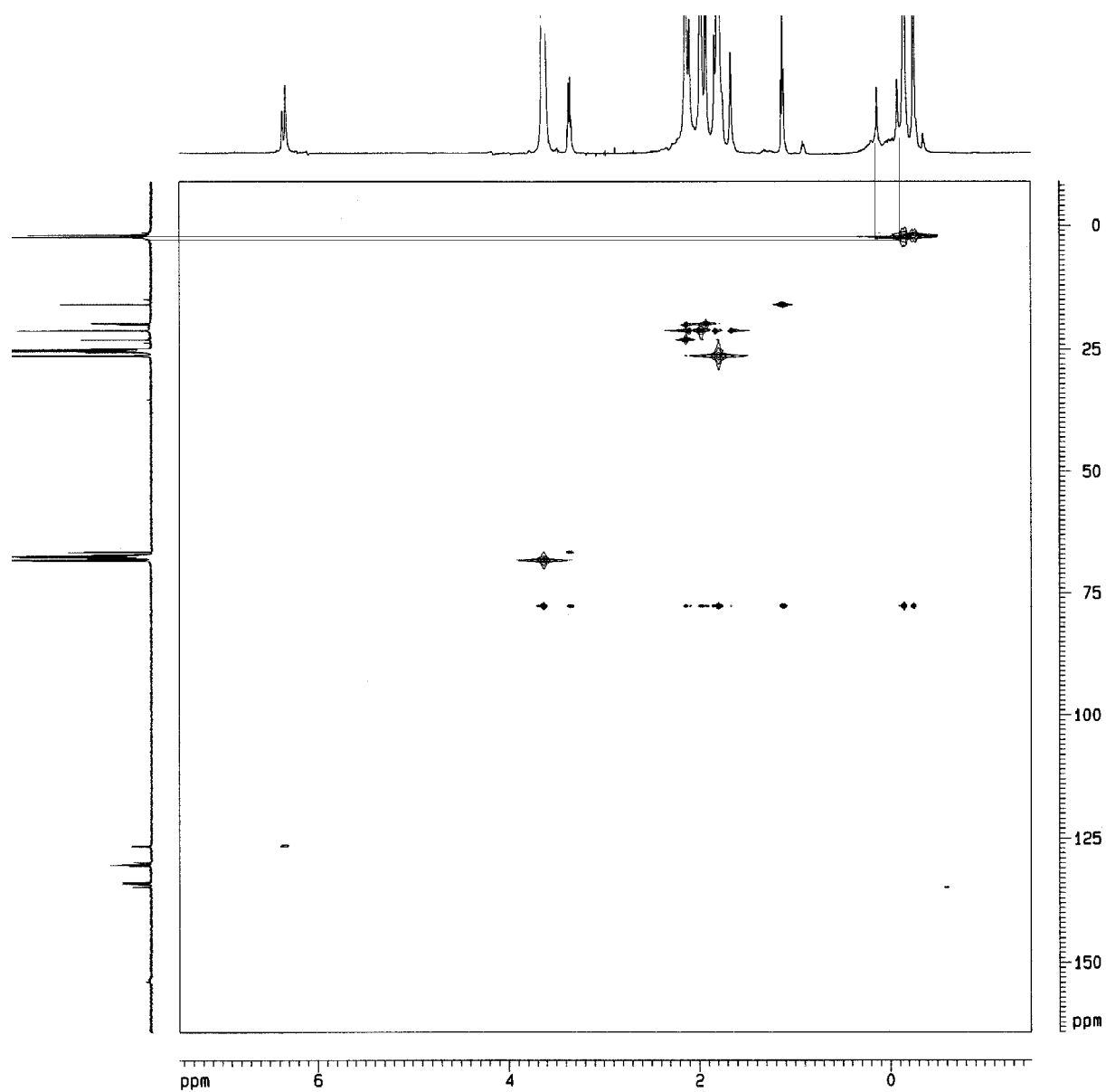


Abbildung 62.  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Korrelation (C-H-COSY) von **7a** bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$  nach 2 Wochen Aufbewahren bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

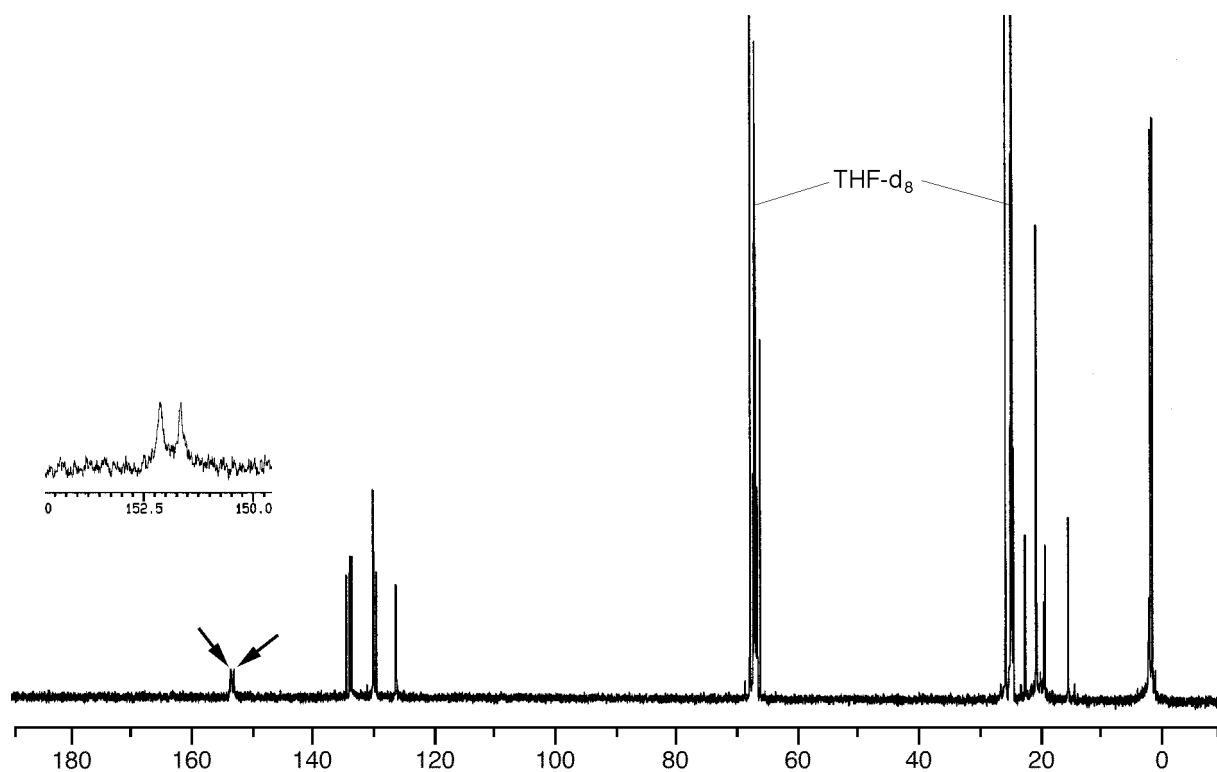


Abbildung 63.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **7a** bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$  nach 2 Wochen Aufbewahren bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

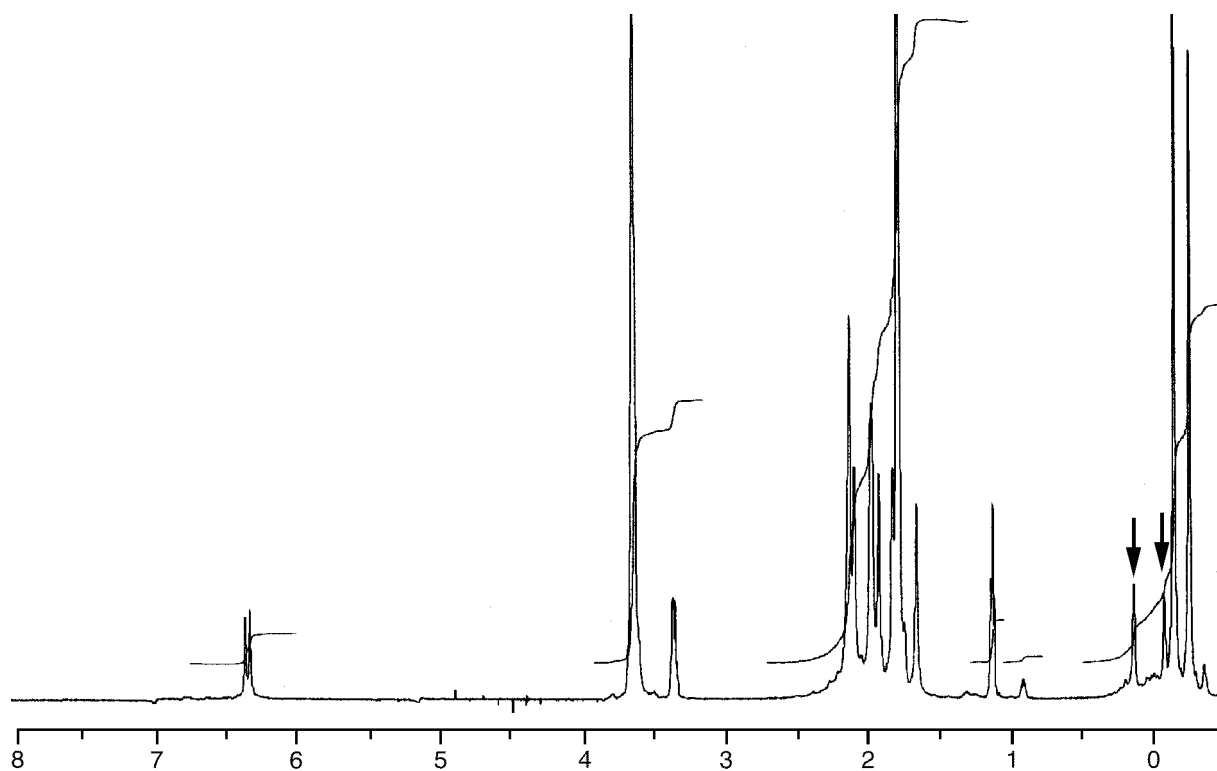


Abbildung 64.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **7a** bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$  nach 2 Wochen Aufbewahren bei  $-30^\circ\text{C}$ .

Die Tabelle 19 stellt die wichtigsten NMR-Daten der Verbindungen **5c** und **5cu** denen der Borenate **7a** und **7u** gegenüber.

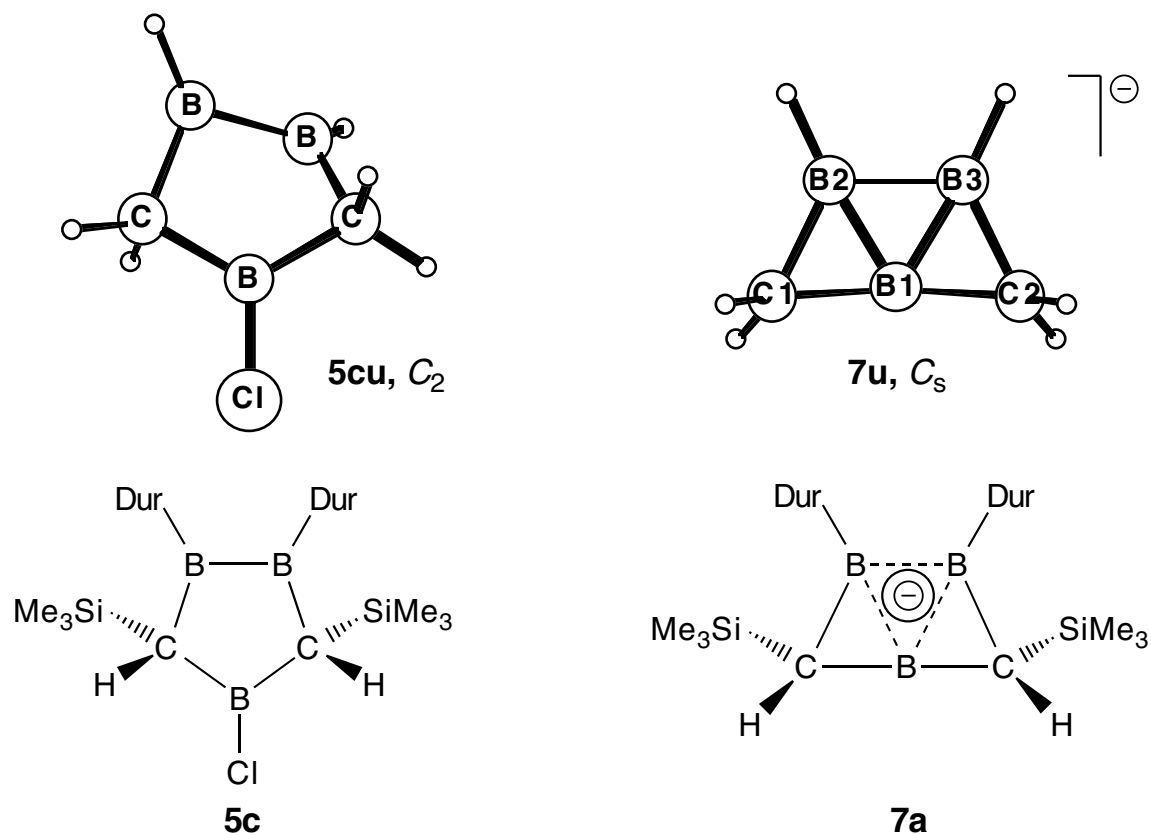


Tabelle 19. Vergleich wichtiger chemischer Verschiebungen [ppm] und ausgewählter Kopplungskonstanten [Hz] der Edukte **5c,cu** und Produkte **7a,u**.

Atome	Verbindungen			
	<b>5cu</b> <sup>[a]</sup>	<b>5c</b> <sup>[b]</sup>	<b>7u</b> <sup>[a]</sup>	<b>7a</b> <sup>[c]</sup>
$\delta^{11}B$ [ppm]				
$BC_2$	74.0	74	25.2	22
$B_2$	94.1	94	31.4	24
$\delta^{13}C$ [ppm]				
$CB_2$	34.5	60.8	-19.2	2.1
$^1J\ H-CB_2$ [Hz] <sup>[d]</sup>	112.2	102.2	135.45	125.1
<i>i</i> -C Duryl	-----	148.4	-----	153.5
<i>p</i> -C Duryl	-----	129.7	-----	126.2
$\delta^1H$ [ppm]				

H-CB <sub>2</sub>	_____	2.78	_____	0.14
<i>p</i> -H Duryl	_____	6.89	_____	6.34

[a]: bei 25°C; [b]: bei -80°C; [c]: GIAO-MP2/tzp-Niveau; [d]: SOS-DFPT-Perdew/iglo III//MP2(FULL)/6-31G\*<sup>[35]</sup>

Die chemischen Verschiebungen der Boratome von **7a** ( $\delta^{11}\text{B} = 24$  (2 B) und 22 (1 B)) stimmen mit den für **7u** auf GIAO-MP2/tzp-Niveau<sup>[16]</sup> berechneten (25.2 (2B), 31.4 (1B)) befriedigend überein, wenn man Substituenteneffekte berücksichtigt.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für Trimethylsilylgruppen ( $\delta^{13}\text{C} = 2.0$  ppm), vier Signale im Bereich von *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>-Gruppen von Durylsubstituenten, ein Signal für *para*-C-Atome (126.2 ppm) und neben den Signalen für *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome ein breites Signal bei 153.5 ppm für *ipso*-C-Atome. An nicht geladene Boratome gebundene *ipso*-C-Atome von Durylgruppen haben chemische Verschiebungen im Bereich von ca. 148-150 ppm (siehe Kapitel 4.6 auf Seite 87), an negativ geladene Boratome gebundene *ipso*-C-Atome sind mit etwa 168 ppm deutlich entschirmt (vergleiche mit Kapitel 2.3 auf Seite 21). Das Signal für *ipso*-C-Atome bei 153.5 ppm ist gegenüber den Verschiebungen von *ipso*-Kohlenstoffatomen von 1,2,4-Triboracyclopentanen um etwa 5 ppm tieffeldverschoben und zeigt negative Ladung an den Boratomen von **7a** an. Neben der Entschirmung der *ipso*-C-Atome ist die Abschirmung der *para*-Kohlenstoffatome charakteristisch, die bei **7a** (126.2 ppm) gegenüber **5c** (129.7 ppm) in der Größenordnung von 4 ppm liegt. Noch größer ist die Abschirmung bei Dianionen wie **3a,b**, deren *para*-C-Atome Signale bei 122 ppm haben.

Auch die *para*-H-Atome der Durylgruppen von **7a** sind gegenüber **5c** mit  $\delta^1\text{H} = 6.34$  ppm um 0.6 ppm abgeschirmt, sie liegen im Bereich der Verschiebungen, die man bei den Dianionen **3a,b** findet (siehe auch Kapitel 2.2, Seite 19 und Kapitel 2.3 ab Seite 21).

Die Signale der Gerüst-Kohlenstoffatome waren im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zunächst nicht zu finden. Im Bereich des Signals des Edukts **5c** bei 60.8 ppm ist beim Reduktionsprodukt **7a** kein Signal zu sehen. Mit Hilfe der „DEPT“-Methode<sup>[36]</sup> können im gekoppelten  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum alle Signale, die zu einem Dublett aufspalten, „herausgefiltert“ werden. So wurde sichergestellt, daß die Signale der Gerüst-Kohlenstoffatome nicht unter den Signalen des deuterierten Tetrahydrofurans lie-

gen. Diese Methode versagt aber im Bereich von intensiven Signalen, z.B. in der Nähe der Trimethylsilylgruppen. Erst mit Hilfe eines  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Gated-Spektrums konnte das Signal der Gerüst-Kohlenstoff-Atome von **7a** bei 2.1 ppm eindeutig lokalisiert werden. Durch Einstrahlen der Frequenz der Boratome, bei der die Kernresonanzbedingungen erfüllt sind, werden die im „normalen“  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum breiten Signale von borgebundenen Kohlenstoffatomen scharf und intensiv. Beim Vergleich eines nicht borentkoppelten Spektrums mit einem borentkoppelten erkennt man das „Anwachsen“ der Signale der borgebundenen Kohlenstoff-Atome.

Die Gerüst-C-Atome des neuen Produkts sind gegenüber denen in **5c** um nicht weniger als 58 ppm abgeschirmt, ein für tetrakoordinierte Kohlenstoff-Atome bemerkenswerter Effekt. Für die entsprechende Differenz zwischen **5cu** und **7u** werden 53.7 ppm berechnet (siehe Tabelle 19, Seite 101).

Mit Hilfe eines  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Gated-Spektrums konnte Herr Prof. S. Berger die Kopplungskonstante des Signals zu 125.1 Hz bestimmen. Dieser Wert stimmt gut mit der berechneten Kopplungskonstante von **7u** überein, wenn man die Substituenteneffekte berücksichtigt. Die Differenz der Kopplungskonstanten von **5c** und **7a** stimmt mit 22.9 Hz ebenfalls ausgezeichnet mit der Differenz zwischen **5cu** und **7u** (23.3 Hz) überein. Die Zunahme der Kopplungskonstante beim Übergang von **5c** zu **7a** (102.2 Hz — 125.1 Hz) zeigt Erhöhung des s-Anteils der C-H-Bindung von **7a** gegenüber **5c** an. Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Gerüst-Kohlenstoffatome von **7a** ( $\delta^{13}\text{C} = 2.1$  ppm,  $\delta^1\text{H} = 0.14$  ppm und  $^1J(\text{C-H}) = 125.1$  Hz) ähneln denen von Cyclopropan ( $\delta^{13}\text{C} = -2.8$  ppm,  $\delta^1\text{H} = 0.22$  ppm und  $^1J(\text{C-H}) = 160$  Hz).<sup>[27]</sup> Offensichtlich verhalten sich die Atome von **7a** wie die von Dreiringen. Der Anstieg der Kopplungskonstante von  $\text{sp}^3$ -C-Atomen mit etwa 125 Hz (Methan) zu Cyclopropan mit 160 Hz liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Vergrößerung der Kopplungskonstanten beim Übergang von **5c** zu **7a** mit etwa 25 Hz.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der beiden Wasserstoffatome, die an die Gerüst-Kohlenstoffatome gebunden sind, konnte mit einem  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Cosy eindeutig lokalisiert werden (0.14 ppm).

Die chemische Verschiebung der Lithium-Kationen, die ein Maß für die (Anti)-Aromatizität<sup>[30, 37]</sup> einer Verbindung ist, konnte leider nicht ermittelt werden.

Nach 14 Tagen Aufbewahren der NMR-Probe des Borenats **7a** in THF tritt in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der doppelte Satz von Signalen im Verhältnis 1:1 auf.

Rechnungen im Arbeitskreis Schleyer haben ergeben, daß **7a** nicht das globale Minimum ist, sondern 17.4 kcal/mol energiereicher als **37** und sogar 22.5 kcal/mol energiereicher als das Isomere Dicarbapentaboran **38**.

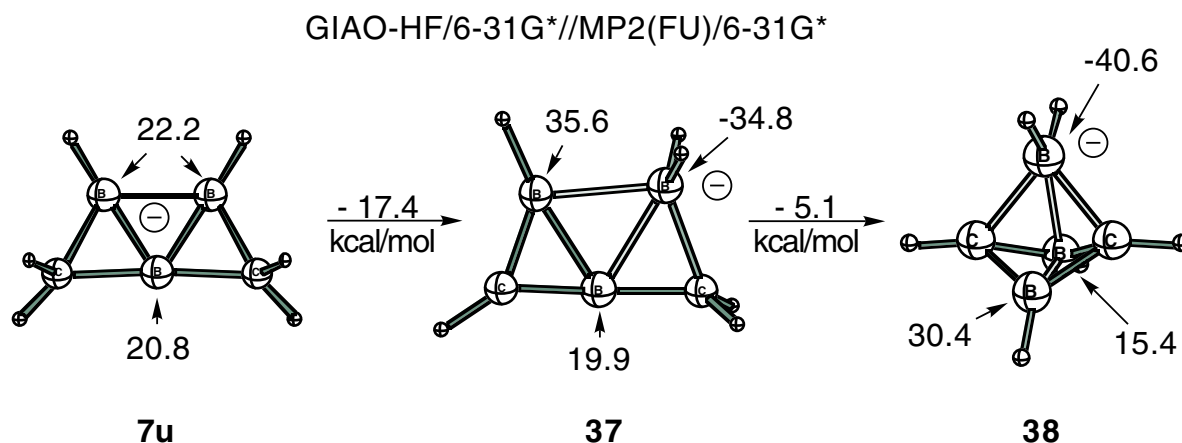
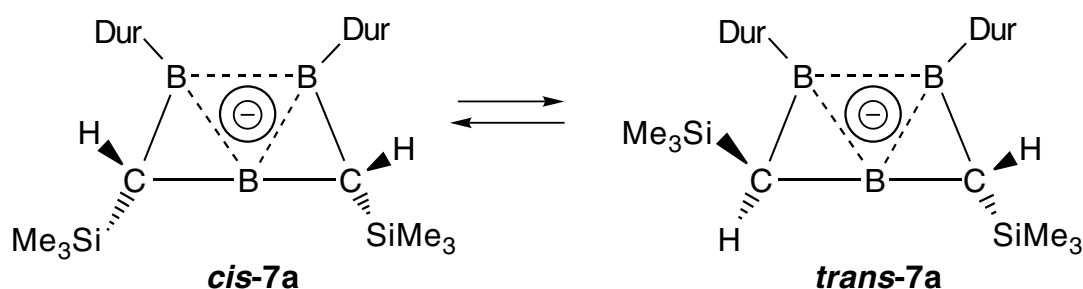


Abbildung 65. Isomere von **7u**. Die Zahlen geben die berechneten chemischen Verschiebungen der Boratome an.

Gegen eine Isomerisierung von **7a** zu **37** oder **38** unter diesen Bedingungen spricht die  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebung, die auch nach 14 Tagen unverändert 25 ppm beträgt und sich deutlich von den berechneten  $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der Isomeren **37** und **38** unterscheidet (siehe Abbildung 65). Die NMR-Daten des neuen Produkts unterscheiden sich sowohl im  $^{13}\text{C}$ -, als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur unwesentlich von **7a** (siehe NMR-Spektren Abbildung 63 und Abbildung 64). Das legt eine *cis-trans*-Isomerisierung des Produkts **7a** nahe, die im Edukt zueinander *cis*-ständigen Trimethylsilylgruppen könnten im Produkt zueinander *trans*-ständig angeordnet sein.



### 5.3 Kristallstruktur des Borenats **7a**-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O

Aus einer bei 0 °C gesättigten Lösung des Reduktionsprodukts von **5c** mit Lithiumstaub in THF fallen nach 4 Tagen bei -78 °C hellgelbe Kristalle aus. Ein Kristall



wurde von Herrn Dr. K. Harms und Frau G. Geiseler mit einer Präpariernadel aus dem Stickstoffkolben entnommen, auf einem Objektträger unter dem Mikroskop in ein hochviskoses, getrocknetes und entgastes Öl überführt und auf einer Glaskapillare mit Kleber befestigt. Der Kristall wurde sofort in den Stickstoffstrom des Vierkreisdiffraktometers eingebracht und bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung vermessen.

Die Struktur wurde von Frau Geiseler, Herrn Dr. Harms und Prof. Massa mit „Direkten Methoden“ gelöst und gegen die  $F^2$ -Daten mit voller Matrix verfeinert. Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle H-Atome wurden auf idealisierten Positionen „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren miteinander berechnet, die auf das 1.2-fache bzw. 1.5-fache (Methylgruppen) von  $U_{\text{eq}}$  des jeweiligen C-Atoms gesetzt wurden. Dabei zeigte ein THF-Molekül 1:1-Fehlordnung über zwei alternative Orientierungen, hohe anisotrope Auslenkungsparameter weisen auch bei mehreren anderen Gruppen auf hohe Beweglichkeit bzw. Fehlordnung im Kation hin. Dies reduzierte die Genauigkeit der Strukturbestimmung. Es resultiert  $wR_2 = 0.2298$  entsprechend einem konventionellen  $R = 0.073$  für die 2331 beobachteten Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F)$ ), die max. Restelektronendichte betrug  $0.28\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Daß das richtige Enantiomere verfeinert wurde, wird durch einen Flack-Parameter  $x = -0.07(8)$  belegt.

Die Abbildung 66 - Abbildung 68 zeigen die Struktur des Anions bzw. eines Ionenpaares dieses Salzes im Kristall. Das Gegenion von **7a** ist ein Lithium-Kation, das drei THF Moleküle und ein Diethylether-Molekül koordiniert.

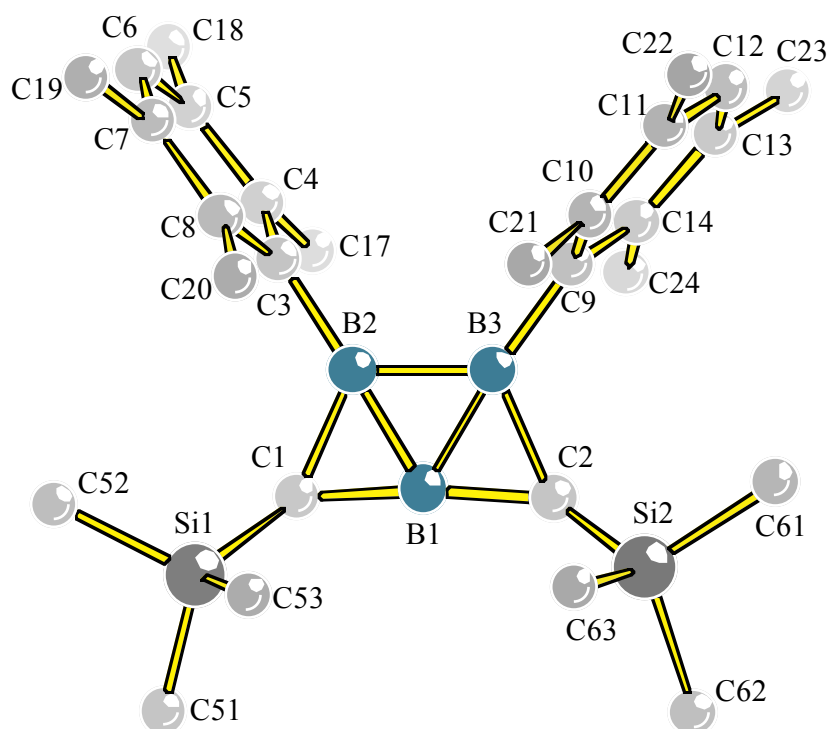


Abbildung 66. Struktur des Borenat-Anions **7a** im Kristall. Blick auf die Ebene B1-B2-B3.

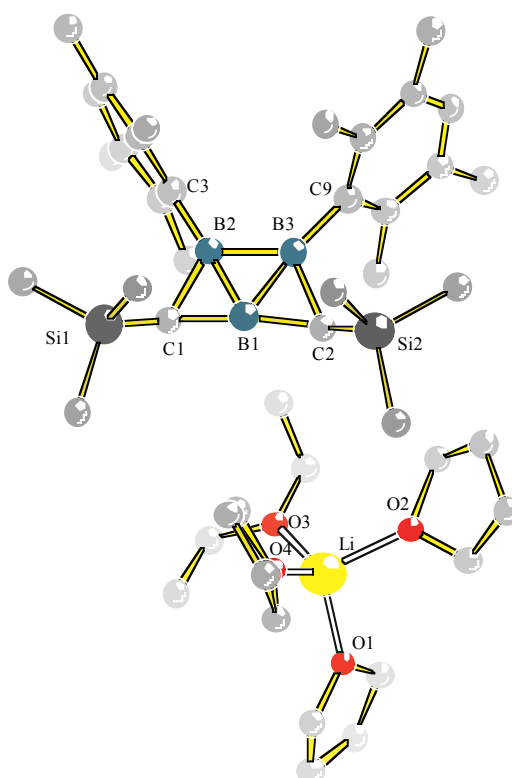


Abbildung 67. Kristallstruktur des Borenats **7a**-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O mit Lithium-Kation und den koordinierenden Ethermolekülen. Blick auf die Ebene B1-B2-B3.

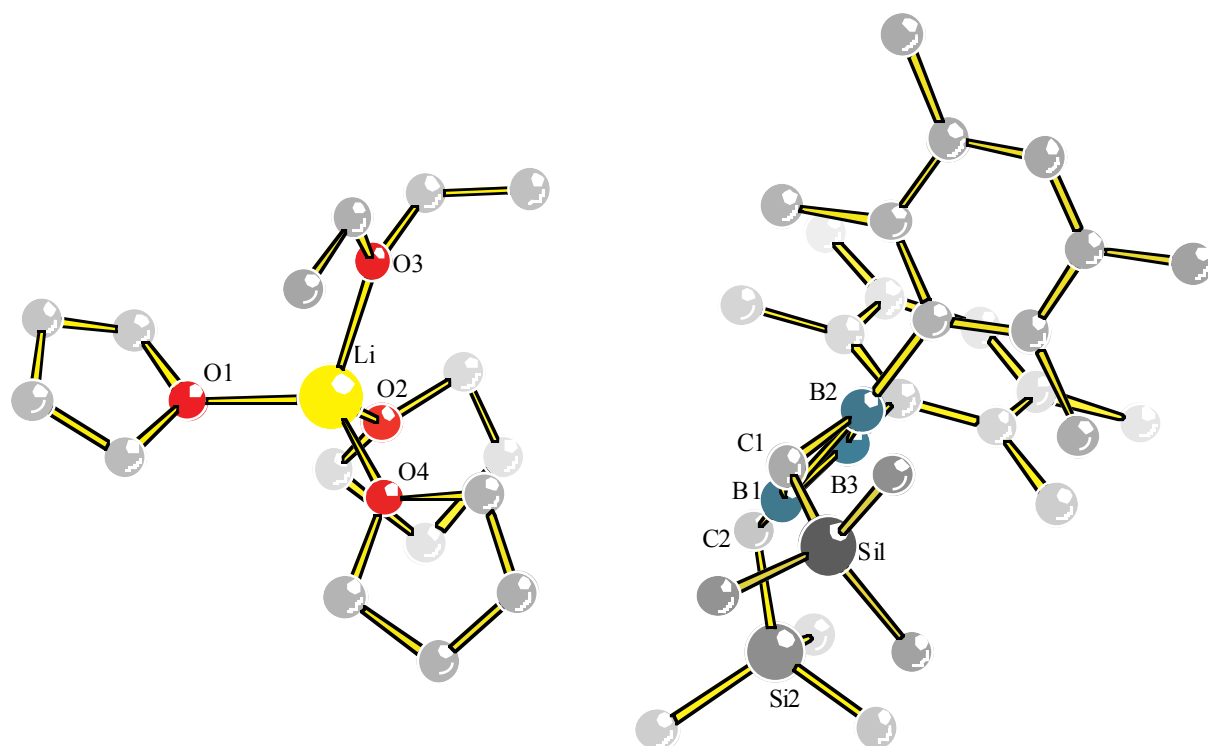


Abbildung 68. Kristallstruktur des Borenats **7a**-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O mit Lithium-Kation und den koordinierenden Ethermolekülen. Blick etwa entlang der C1-B1-Bindung.

Das Anion **7a** hat die durch die Rechnung vorhergesagte verzerrte, trapezartige Geometrie mit sehr kurzen transannularen B-B-Abständen von 165(1) pm (berechnet für **7u**: 162.8 pm).<sup>[38]</sup> Die Boratome in **7a**-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O sind nahezu planar-tetrakoordiniert: B2 und B3 ragen um 4.1 bzw. 5.9 pm aus der besten Ebene ihrer Nachbarn heraus, B1 um 12.5 pm.

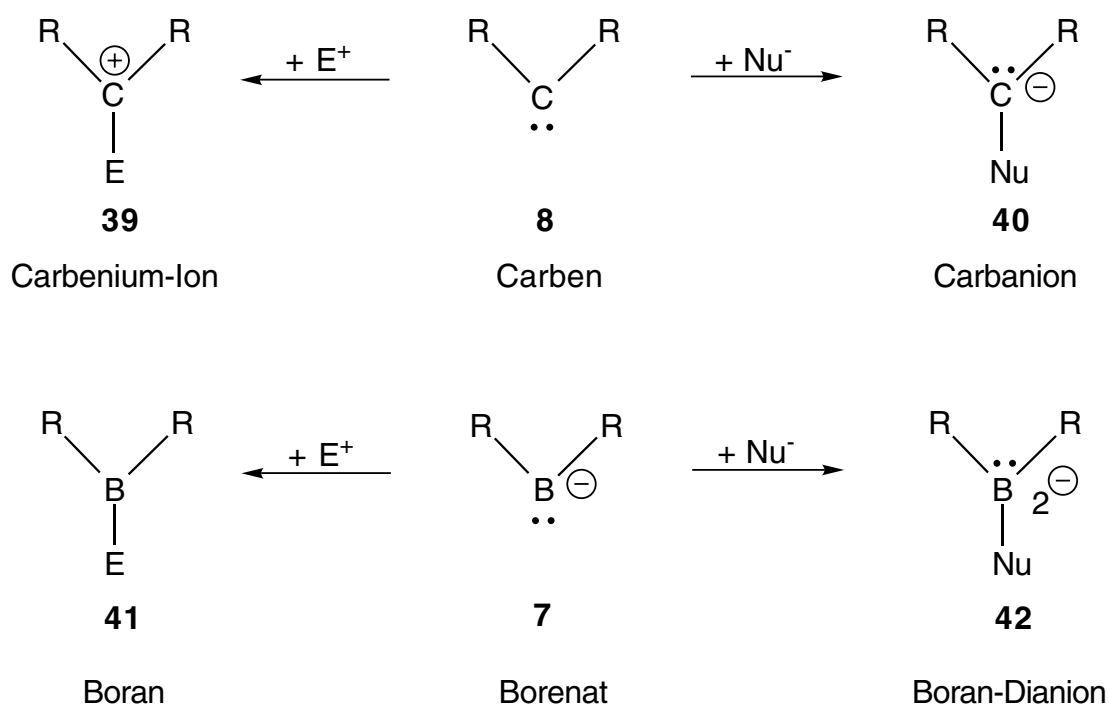


Das Borenat **7a** ist das erste Derivat eines Carben-Analogons des Bors und vervollständigt die Reihe der isoelektronischen Verbindungen **7 - 9**.

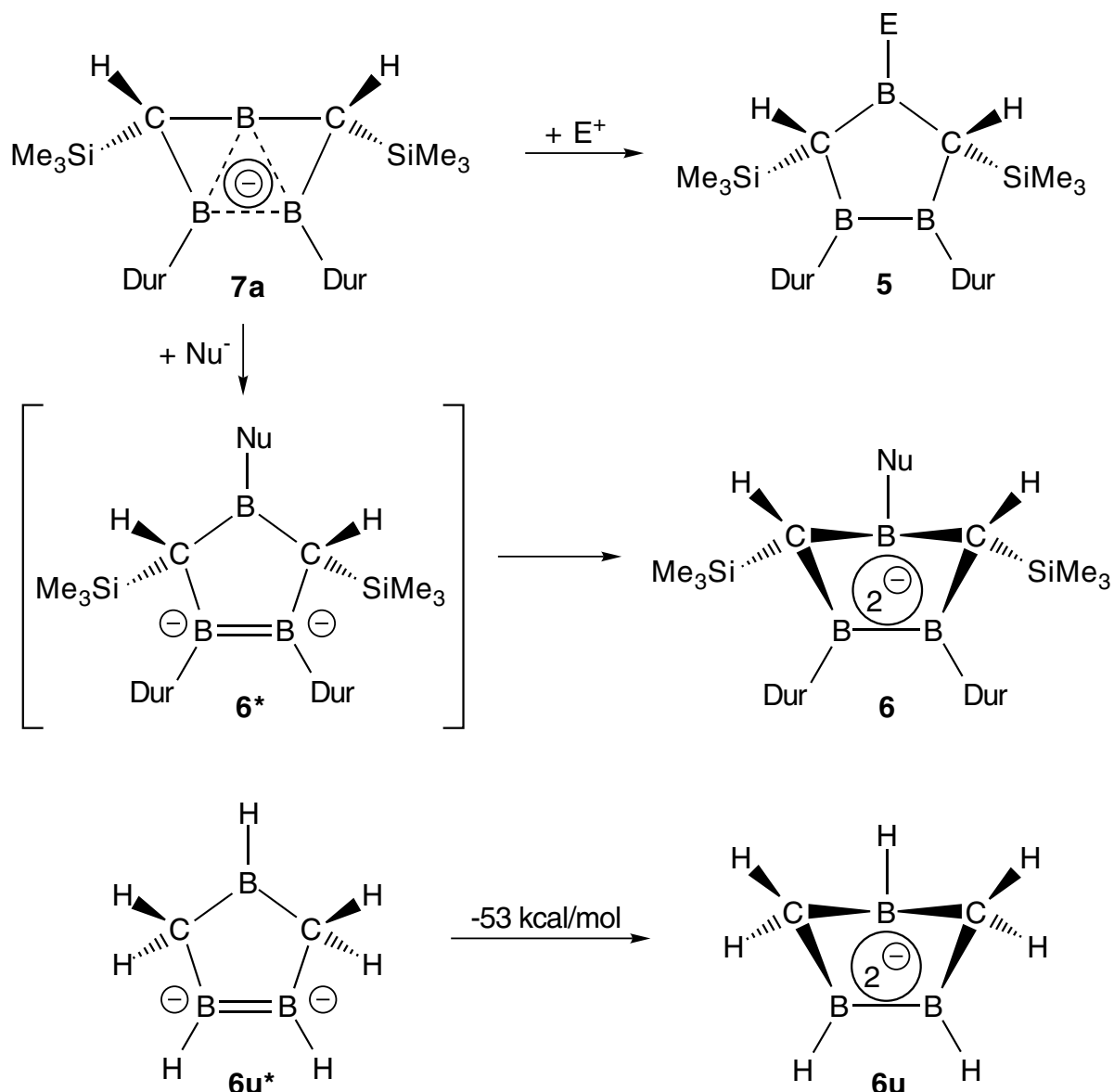
## 6 Reaktionen des Borenat-Ions 7a

### 6.1 Problemstellung

Singulett Carbene **8** und Carben-Analoge haben formal sowohl ein leeres Orbital als auch ein nichtbindendes Elektronenpaar. Sie können daher als Elektrophile und als Nucleophile reagieren.

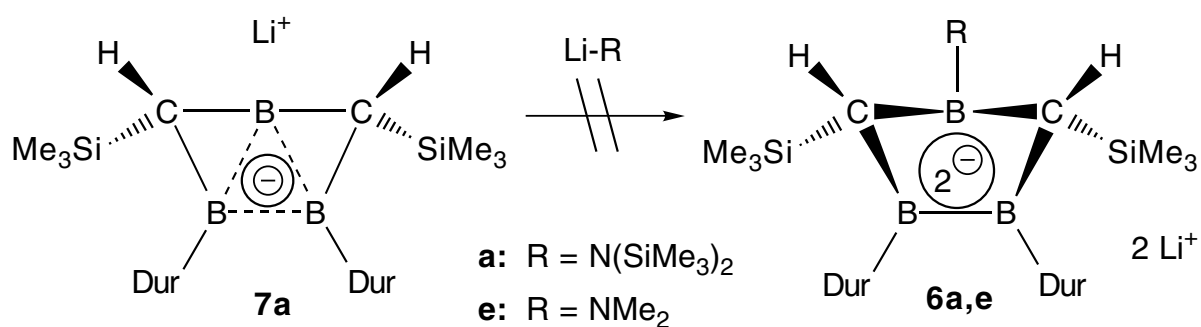


Reaktionen des Borenats **7a** mit Elektrophilen sollten zu 1,2,4-Triboracyclopentanen **5** führen (siehe Kapitel 3.2.5 ab Seite 43), die Umsetzung mit negativ geladenen Nucleophilen zu den Dianionen **42**.



## 6.2 Versuche zur Umsetzung von 7a mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Lithiumdimethylamid

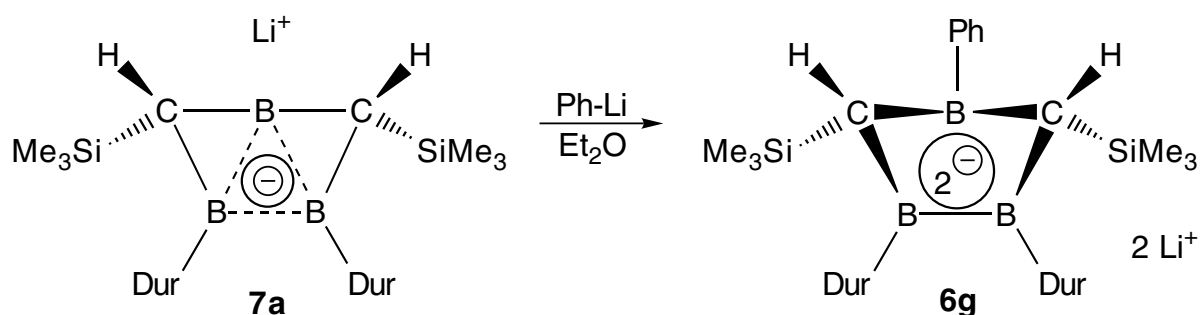
Das Borenat **7a** reagiert nicht mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid oder Lithiumdimethylamid, die Dianionen **6a** und **6e** konnten auf diese Weise nicht dargestellt werden.



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von Mischungen aus **7a** und den genannten Amiden zeigen ein Signal bei 24 ppm, das dem Borenat **7a** zugeordnet werden kann.

### 6.3 Synthese des Bishomotriboriran-Dianions **6g** und seine Charakterisierung

Das Borenat **7a** reagiert mit Phenyllithium zu einem Produkt mit  $^{11}\text{B}$ -Signalen bei 16 und -21 ppm im Verhältnis 2:1. Die Konstitution des Produkts **6g** folgt aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.



Verbindung **6g** kristallisiert innerhalb einer Woche bei  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einem Gemisch von Diethylether und Cyclohexan in Form grüner Quader aus. Ein Kristall wurde von Frau G. Geiseler mit einer Präpariernadel aus dem Stickstoffkolben entnommen, auf einem Objektträger unter dem Mikroskop in ein hochviskoses, getrocknetes und entgastes Öl überführt und auf einer Glaskapillare mit Kleber befestigt. Der Kristall wurde sofort in den Stickstoffstrom des Vierkreisdiffraktometers eingebracht und bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung vermessen.

Die Struktur wurde von Frau G. Geiseler, Herrn Dr. K. Harms und Herrn Prof. W. Massa mit „Direkten Methoden“ gelöst.

Die Abbildung 70 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6g**.



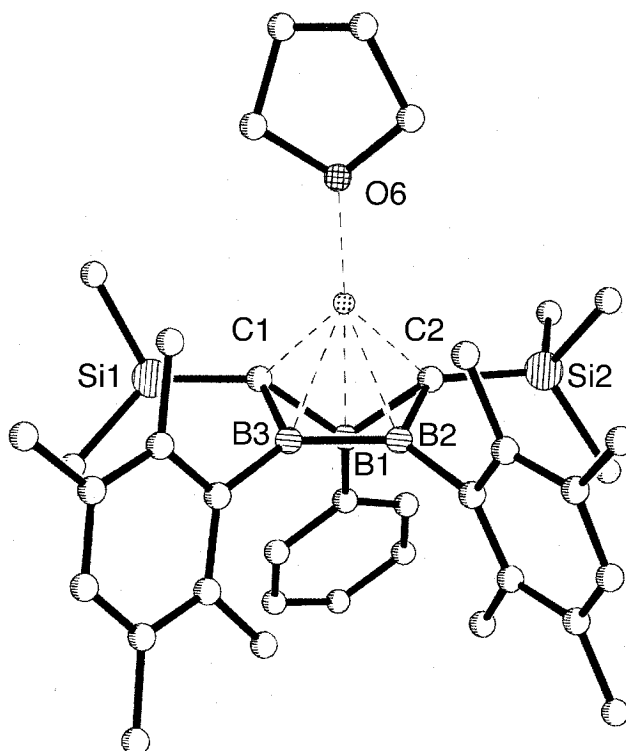


Abbildung 70. Molekülstruktur von **6g** im Kristall. Blick auf die B2-B3-Bindung. Das zweite Lithium-Kation, das mit 3 THF-Molekülen und einem Diethylether-Molekül koordiniert, wurde weggelassen.

Das Dianion **6g** bildet ein Kontaktionenpaar mit einem Lithiumkation, das zusätzlich von einem THF-Molekül koordiniert ist. Das zweite Lithiumion ist, wie beim Edukt-Borenat-Ion **7a** von drei THF- und einem Diethylether-Molekül umgeben. Der Fünfring ist stark verzerrt: die transannularen Bor-Bor-Abstände sind mit 186 pm zwar deutlich länger als im Borenat **7a** (165 pm; siehe Seite 107), aber erheblich kürzer als in **5c** mit 246 pm (vergleiche Seite 72) ohne transannulare Wechselwirkung. Die B(2)-B(3)-Bindung ist mit 165 pm kürzer als in **5c** (169 pm, Seite 72). Diese Befunde sind in Einklang mit der Vorstellung, daß die Addition des Phenylanions an das Borenat-Zentrum dessen 3c,2e- $\sigma$ -Bindung aufhebt, während die 3c,2e- $\pi$ -Bindung erhalten bleibt. Die transannularen B-B-Bindungen in **6g** sind damit schwächer (nur  $\pi$ ) als in **7a** ( $\sigma$  und  $\pi$ ), die B-B-Bindung dagegen stärker (2c,2e- $\sigma$  statt 3c,2e- $\sigma$ ). Diese Beschreibung wird durch Rechnungen voll bestätigt: eine NBO-Analyse von **6u** zeigt das Vorliegen einer 2c,2e-B-B-Bindung und eine 3c,2e- $\pi$ -Bindung zwischen den drei Bortomen an.



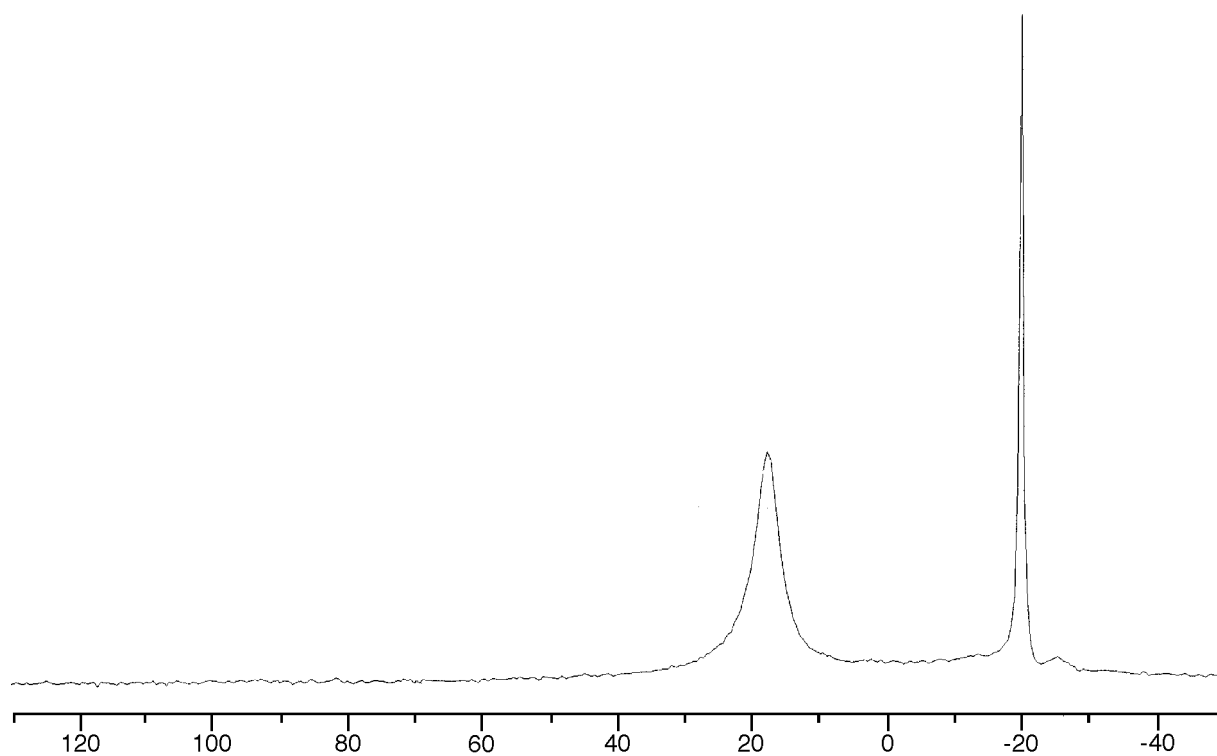


Abbildung 71.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **6g** bei 25 °C in  $\text{THF-d}_8$ .

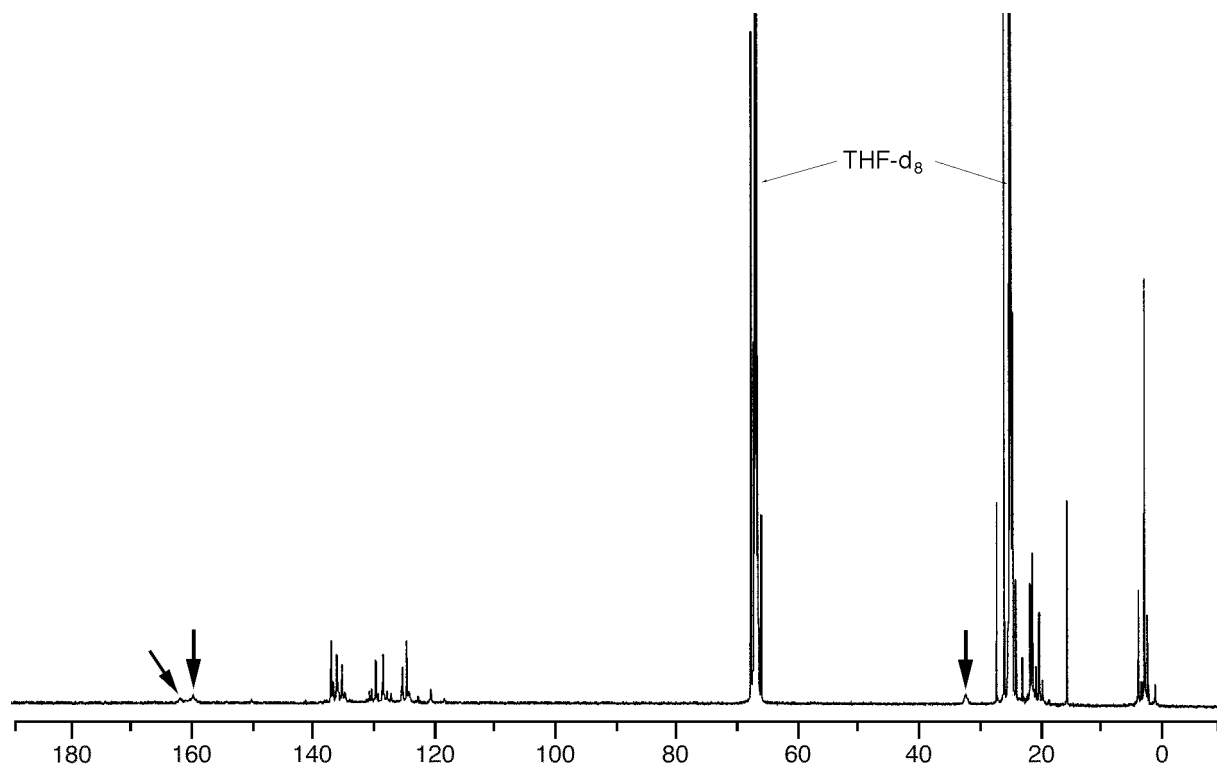


Abbildung 72.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **6g** bei -80 °C in  $\text{THF-d}_8$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

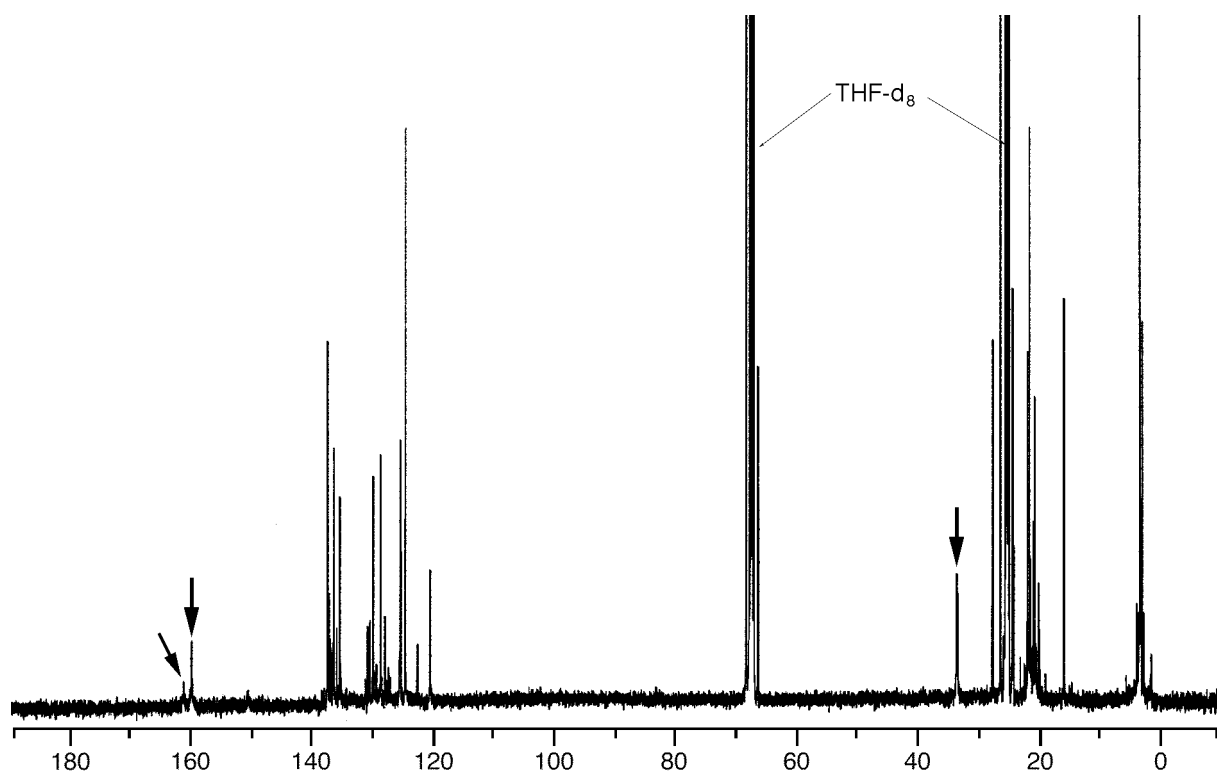


Abbildung 73.  $^{11}\text{B}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **6g** bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

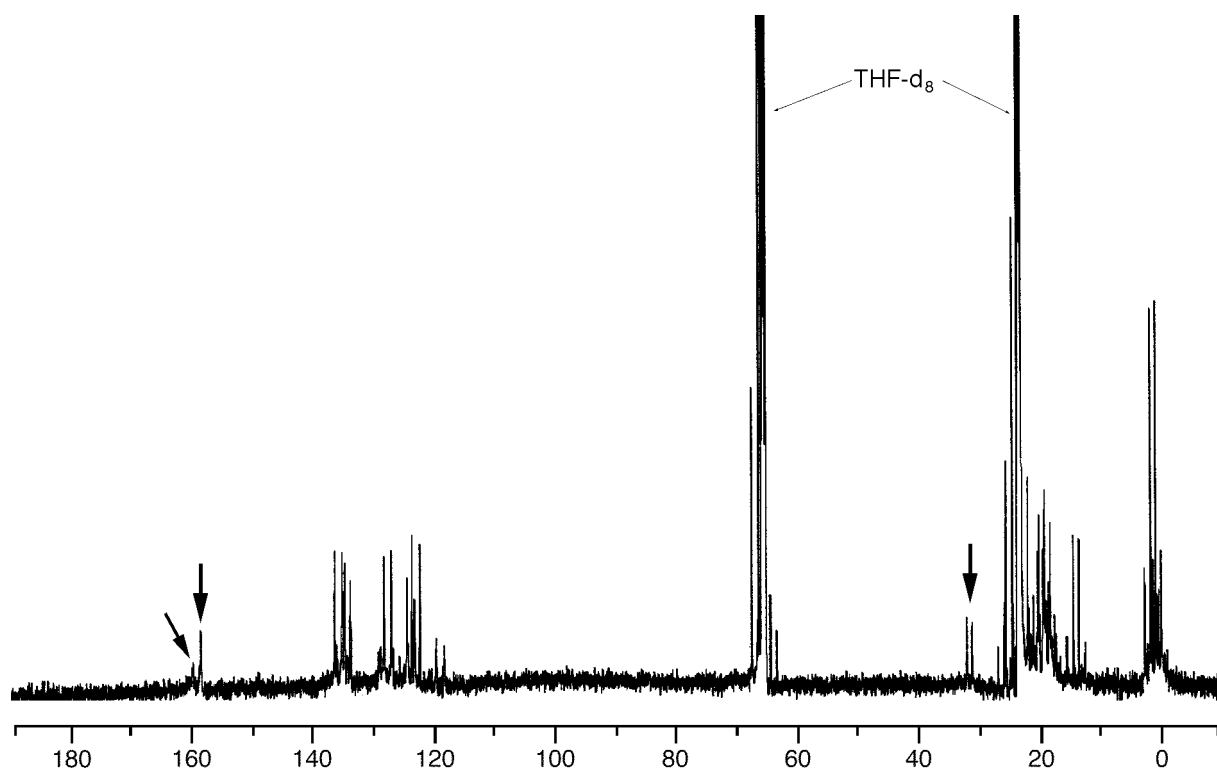
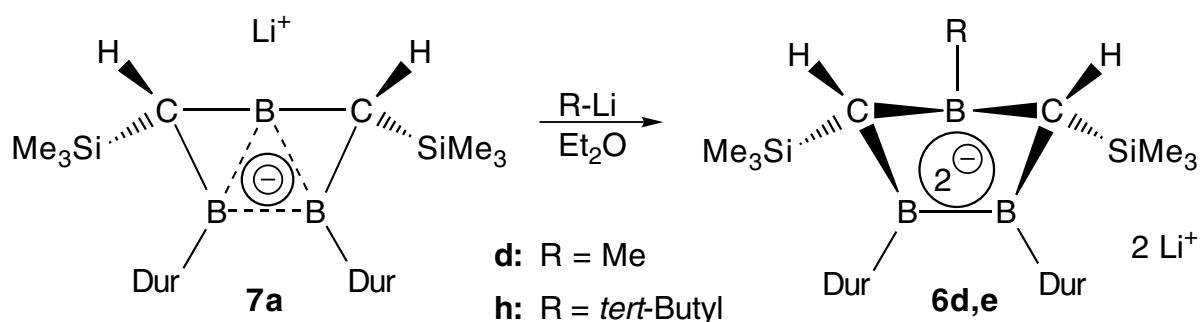


Abbildung 74.  $^{11}\text{B}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Gated NMR-Spektrum (125 MHz) von **6g** bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

### 6.3.1 Reaktion von 7a mit Methyllithium und *tert*-Butyllithium

Das Borenat **7a** reagiert mit Methyllithium und *tert*-Butyllithium zu Produkten mit  $^{11}\text{B}$ -Signalen bei 15 und -23 ppm (Methyllithium), bzw. bei 16 und -16 ppm (*tert*-Butyllithium) jeweils im Verhältnis 2:1. Den Produkten ordnen wir aufgrund der Ähnlichkeit der  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemischen Verschiebungen zu dem Dianion **6g**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, die Konstitutionen **6d** und **6h** zu.



Die Tabelle 20 stellt die wichtigsten NMR-Daten von **6c-e** denen für **6u-Li<sup>+</sup>**, **6mu** auf MP2(full)/6-31G\*-Niveau berechneten gegenüber.

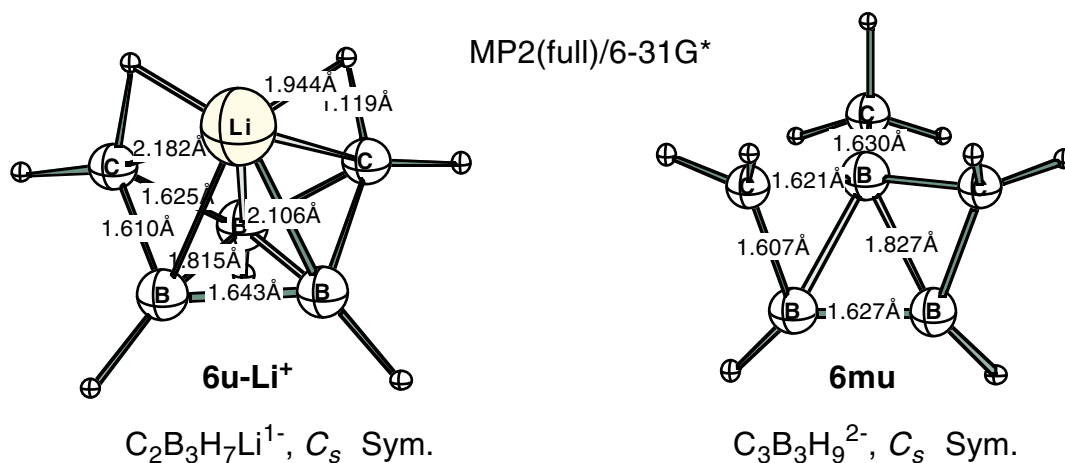


Tabelle 20. Vergleich wichtiger NMR-Daten von **6c-e**, **6u-Li<sup>+</sup>** und **6mu**.

Atome	Verbindungen				
	<b>6g</b> <sup>[a]</sup>	<b>6d</b> <sup>[a]</sup>	<b>6h</b> <sup>[a]</sup>	<b>6u-Li</b> <sup>[b]</sup>	<b>6mu</b> <sup>[b]</sup>
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]					
$\text{BC}_2$	-23	-16	-21	-45.7	-35.4
B-B	15	16	16	9.1	9.8

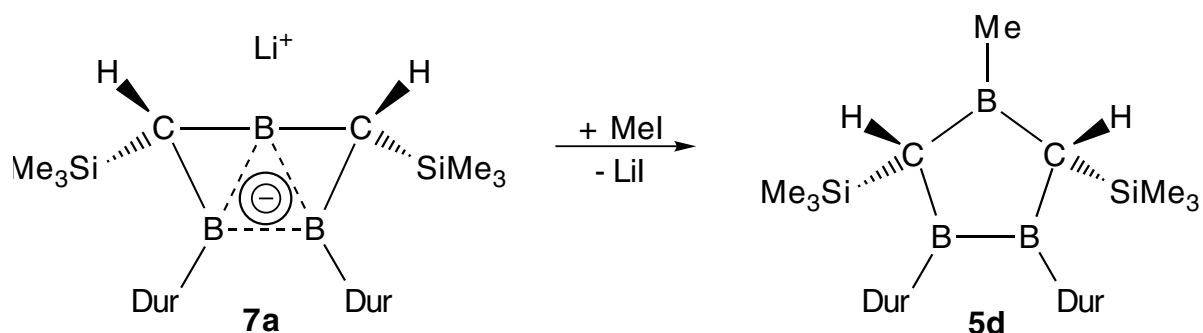
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]					
SiMe <sub>3</sub>				_____	_____
CB <sub>2</sub>				29.0	15.9
<i>i</i> -C-Duryl				_____	_____
R				_____	17.2
$\delta^1\text{H}$ [ppm]					
SiMe <sub>3</sub>				_____	
H-CB <sub>2</sub>				-2.5, 0.8	
<i>p</i> -H-Duryl				_____	
$\delta^7\text{Li}$ [ppm]					
Li(1)				2.8	
Li(2)				_____	

[a]: in Et<sub>2</sub>O bei 25°C. [b]: chemische Verschiebungen auf GIAO-SCF/6-31G\*-Niveau.

Die  $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte der Verbindungen **6d,h** stimmen mit denen von **6g**, dessen Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, gut überein. Für die fünffach koordinierten Boratome bei **6d,g,h** werden Verschiebungen von -16, -23 und -21 ppm gemessen und für die beiden vierfach-koordinierten Boratome NMR-chemische Verschiebungen von 15 ppm (**6g**), 16 ppm (**6d**) und ebenfalls 16 ppm bei **6e**. Die experimentellen Daten von **6d,g,h** stimmen mit denen für **6u-Li<sup>+</sup>,mu** berechneten befriedigend überein, wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt.

### 6.3.2 Synthese des 4-Methyl-1,2,4-triboracyclopentans **5d** durch Umsetzung des Borenats **7a** mit Methyljodid

Eine NMR-Probe des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O** in THF-d<sub>8</sub> wurde bei -78 °C mit Iodmethan versetzt. Dabei entsteht ein Produkt, das wie die im Verlauf meiner Dissertation synthetisierten 1,2,4-Triboracyclopentane in Lösung gelb fluoresziert. Aufgrund der Ähnlichkeit seiner NMR-Daten mit denen der Triboracyclopentane **5a,c** (siehe Kapitel 4.6, Seite 87), deren Konstitutionen durch Röntgenstrukturanalysen gesichert sind, ordnen wir dem Produkt die Konstitution des 4-Methyl-1,2,4-triboracyclopentans **5d** zu.



Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale bei 97 und 85 ppm im Verhältnis 2:1, die charakteristisch sind für 1,2,4-Triboracyclopentane **5**, die keine Donorsubstituenten an den Boratomen tragen (vergleich hierzu Kapitel 4.6 auf Seite 87). Das Signal geringer Intensität bei etwa 55 ppm liegt im Bereich von Boratomen mit Sauerstoff-Substituenten und könnte auf Etherspaltung zurückzuführen sein.

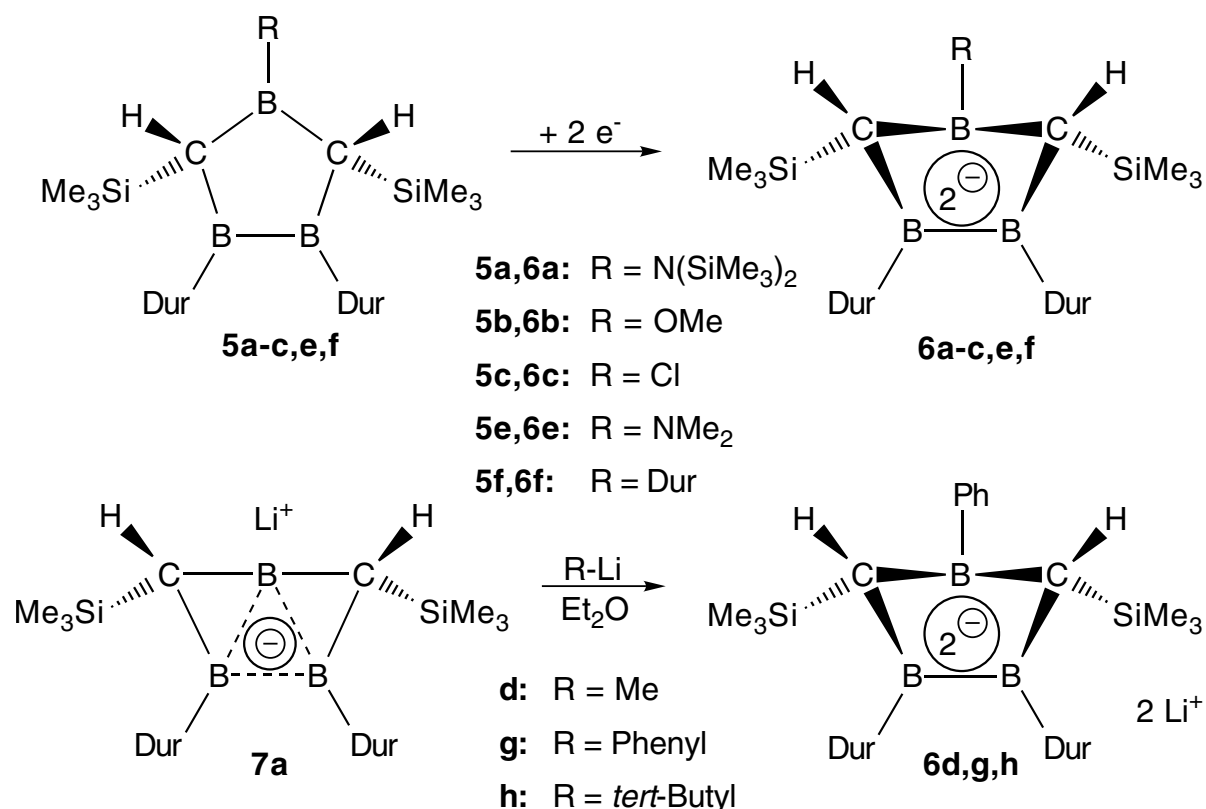
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt neben Signalen geringer Intensität des Borenats **7a** ein intensives Signal bei 3.2 ppm im Bereich von Trimethylsilylgruppen, vier Signale für *ortho*- und *meta*- $\text{CH}_3$ -Gruppen von Durylsubstituenten und acht Signale im Bereich von Durylgruppen. **5d** hat ein breites Signal bei 149.5 ppm für *ipso*-Kohlenstoffatome von Durylgruppen, die typisch sind für die 1,2,4-Triboracyclopentane **5a-e**. Das Signal bei 64.0 ppm spaltet im gekoppelten  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 91.7 Hz auf, ebenfalls charakteristisch für die Gerüst-Kohlenstoffatome der Triboracyclopentane **5**.

Beim Erwärmen der NMR-Probe auf 27 °C sind die Signale des Borenats **7a** nicht mehr zu sehen, jedoch nehmen bei dieser Temperatur auch Anzahl und Intensität der Signale von Nebenprodukten zu.

## 7 Reduktion von 1,2,4-Triboracyclopentanen

### 7.1 Problemstellung

Die Reduktion der 1,2,4-Triboracyclopentane **5a-c,e,f** mit geeigneten Metallen sollte zu Dianionen **6** des gleichen Typs führen, wie sie bei der Reaktion des Borenats **7a** mit Nucleophilen erhalten werden (siehe ab Seite 112).



### 7.2 Reduktionen des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** mit Natrium/Kalium-Legierung in Toluol

Beim Versuch durch Reduktion von **5c** mit Natrium/Kalium-Legierung in Toluol etherfreies Borenat **7a** darzustellen, wurde ein einheitliches Produkt mit <sup>11</sup>B-NMR-chemischen Verschiebungen von 18 und -20 ppm (Verhältnis 2:1) erhalten (vergleiche Abbildung 75 auf Seite 121).



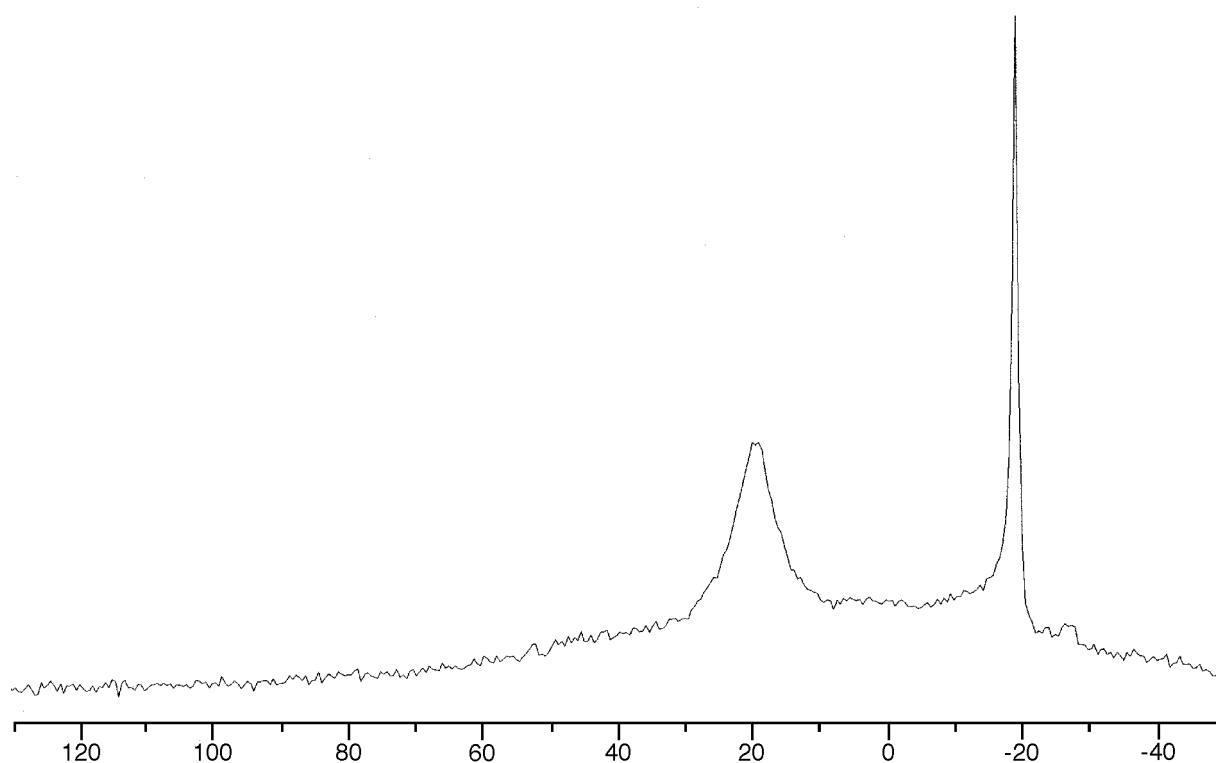
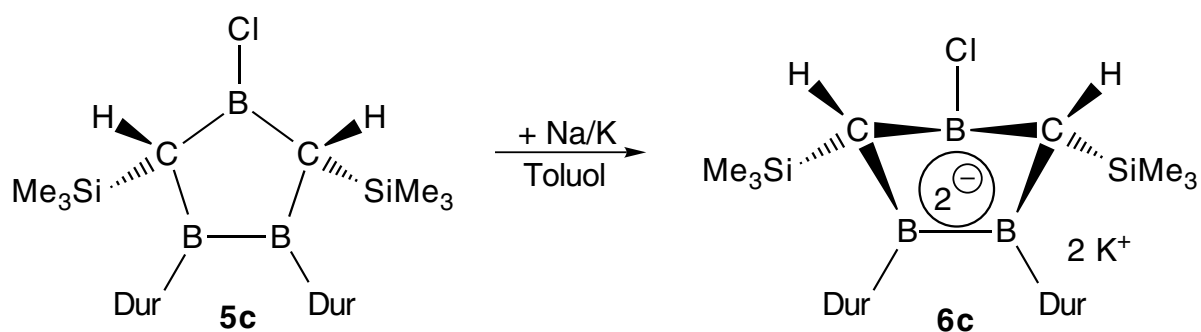


Abbildung 75.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **6c** in Toluol bei 25 °C.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten zeigen, daß unter diesen Reduktionsbedingungen nicht das Borenat **7a**, sondern das Dianion **6c** entsteht. Dafür spricht die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen mit denen des Addukts von Phenyllithium **6g** (15 und -23 ppm im Verhältnis 2:1, vergleiche Kapitel 6.3 auf Seite 112).



Bei Zugabe von Diethylether zu einer NMR-Probe von **6c** in Toluol verschwinden die Signale bei 18 und -20 ppm und ein neues Signal erscheint bei 25 ppm. Dies läßt sich zwanglos durch Umwandlung des Dianions **6c** zum Borenat **7a** unter Abspaltung von Kalium- oder Natriumchlorid deuten.

**6c** kristallisiert aus Toluol bei -34 °C innerhalb von 3 Tagen in Form rot-oranger Quader. Aus Zeitgründen konnten bislang keine  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden.

### 7.3 Reaktion des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans **5f** mit Lithiumnaphthalinid

Reaktion des Duryl-triboracyclopentans **5f** mit Lithiumnaphthalinid in Diethylether bei -78 °C liefert ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 76) mit zwei Signalen bei -15 und 19 ppm im Integralverhältnis 1:2.

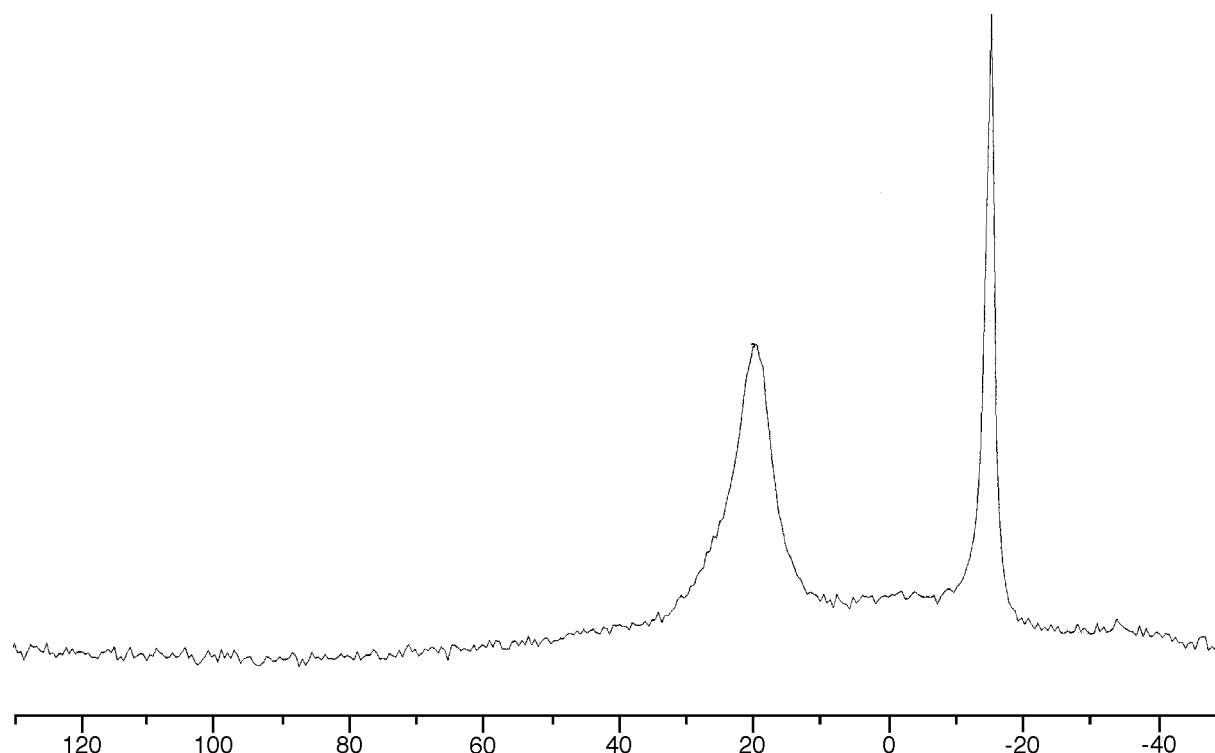
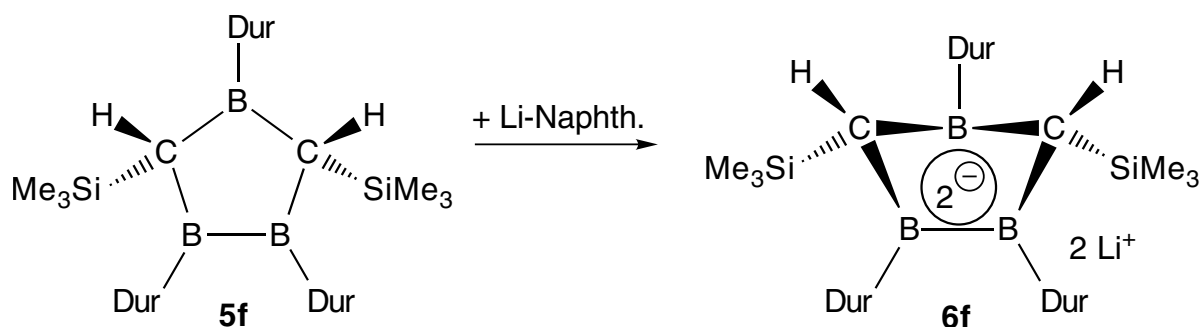


Abbildung 76.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **6f** (durch Umsetzung von **5f** mit Lithiumnaphthalinid) in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei 25 °C.

Die Verschiebungen der Boratome stimmen gut mit den  $\delta^{11}\text{B}$ -Daten des Phenyllithium-Borenat-Addukts **6g** (-23 und 15 ppm, siehe Kapitel 6.3 auf Seite 112) überein, wenn man den unterschiedlichen Substituenten (Duryl anstelle von Phenyl) berücksichtigt.

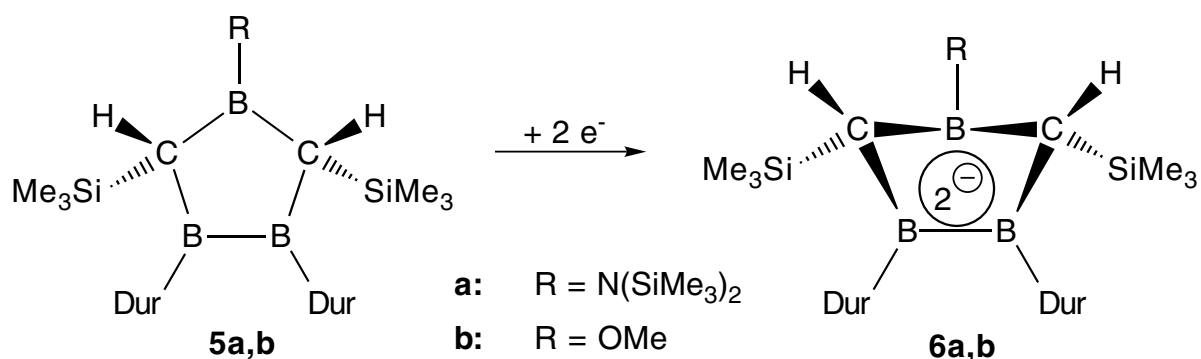


Beim Versuch **6f** durch Umsetzung von **5f** mit Lithium in THF bei 0 °C präparativ darzustellen, wurde ein Produktgemisch erhalten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale bei -21, -16, 25 (breit) und 60 ppm (sehr breit). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt die Entstehung eines Produktgemischs aus drei Verbindungen.

Die Reduktion von **5f** mit Natrium/Kalium-Legierung führt auch nicht zu einem einheitlichen Reduktionsprodukt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale bei -14, 28, 70 und 89 ppm im Verhältnis von 2:1:1:2. Auf weitere Umsetzungen wurde verzichtet.

#### 7.4 Reduktionen der 1,2,4-Triboracyclopentane **5a,b** mit Natrium/Kalium-Legierung

Die Reduktion des *cis*-4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triboracyclopentans **cis-5a** und des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans **5b** mit Natrium/Kalium-Legierung in Diethylether sollte zu den Dianionen **6a** und **6b** führen.



Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts der Umsetzung von **cis-5a** mit Natrium/Kalium-Legierung zeigt ein scharfes Signal bei -16 ppm, sowie ein extrem breites Signal bei etwa 40 ppm im Integralverhältnis von 1:2. Chemische Verschiebungen im Bereich von -16 bis -21 ppm sind charakteristisch für die fünffach koor-

dinierten Boratome der Bishomotriboriran-Dianionen **6**, die durch Umsetzung des Borenats **7a** mit Nucleophilen erhalten wurden (siehe ab Seite 112). Für die vierfach koordinierten Boratome der Dianionen **6** wurden jedoch chemische Verschiebungen von 15 (Phenyllithium-Addukt **6g**, siehe Seite 112) und 16 ppm beobachtet (Methyl- und *tert*-Butyl-Addukt **6d,h**; vergleiche hierzu Tabelle 20 auf Seite 117). Die Ursache für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und Linienbreiten konnte bislang nicht geklärt werden, da **6a** nicht in Form von Einkristallen erhalten werden konnte, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

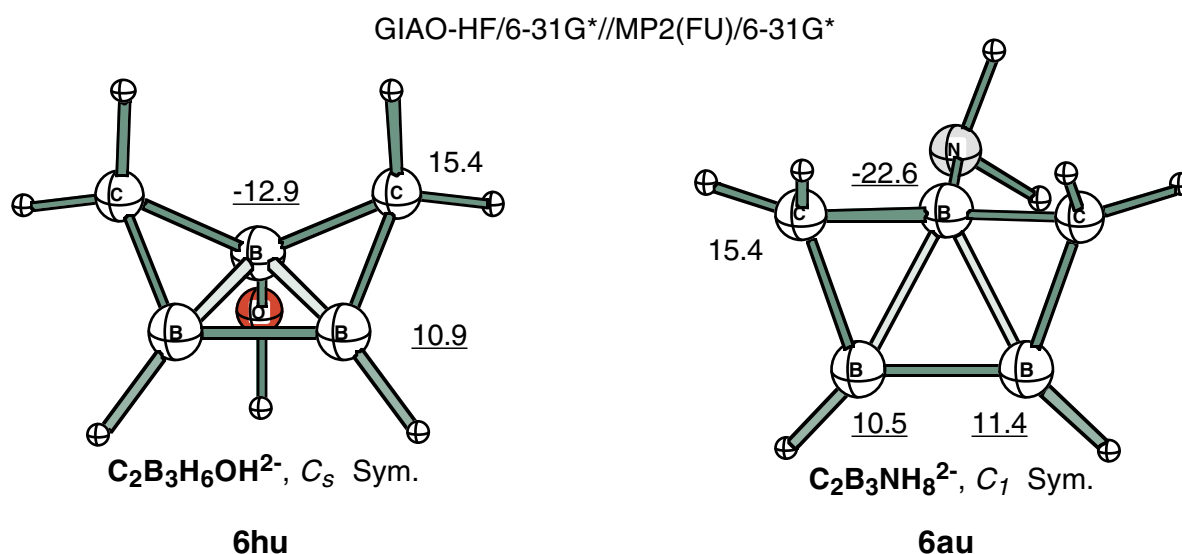


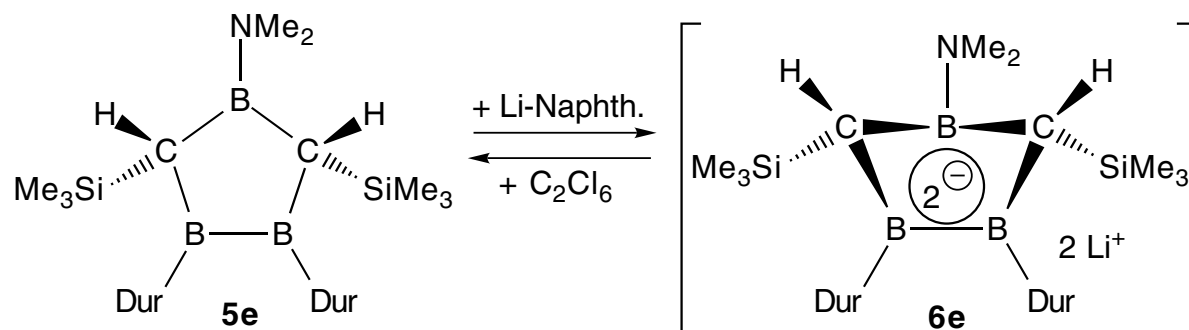
Abbildung 77. Auf MP2(fu)/6-31G\*-Niveau berechnete chemische Verschiebungen der Dianionen **6hu** und **6au**.

Die Boratome des Reduktionsprodukts von **5b** haben chemische Verschiebungen von -1 und 17 ppm im Verhältnis 1:2. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ab initio Rechnungen für **6hu** (von G. Subramanian auf MP2(fu)/6-31G\*-Niveau durchgeführt, siehe Abbildung 77 auf Seite 124), wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt.

## 7.5 Reaktion des 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentans **5e** mit Lithiumnaphthalinid

Die Umsetzung von **5e** mit einem Überschuß Lithiumnaphthalinid in THF bei -78 °C führt zu einem Produktgemisch mit Signalen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwischen 50 und -50 ppm. Zugabe von Hexachlorethan bei RT liefert Signale für Boratome bei 95 und 46 ppm im Verhältnis 2:1, die Reoxidation zum 4-

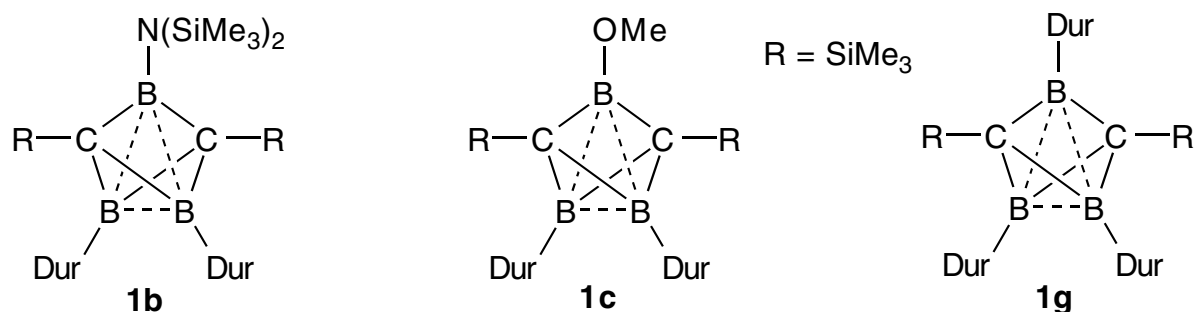
Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentan **5e** anzeigen. Aufgrund des uneinheitlichen Reduktionsgemischs wurde auf eine präparative Umsetzung von **5e** mit Lithium verzichtet.



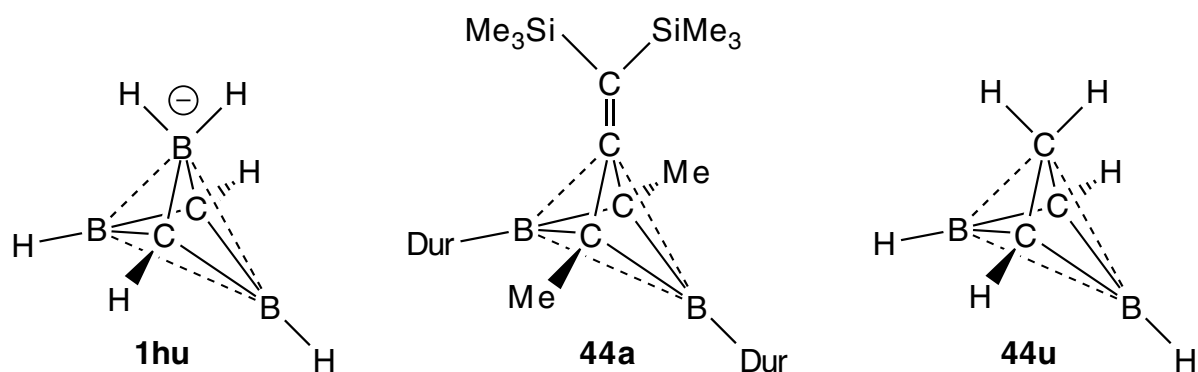
## 8 Kristallstrukturen neuer 1,5-Dicarbapentaborane(5)

### 8.1 Problemstellung

$^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **1b** und **1c** während meiner Diplomarbeit<sup>[3]</sup> zeigten, daß die chemische Verschiebung der Boratome von **1b,d**, die einen Donor-Substituenten an einem der Boratome tragen, mit  $\delta^{11}\text{B} = 24$  ppm (**1b**) und 19 ppm (**1c**) im Bereich der chemischen Verschiebungen der Boratome des Dicarbapentaborans(5) **1g** ( $\delta^{11}\text{B} = 21$  ppm) liegen, dessen Boratome Arylsubstituenten tragen. Die beiden Boratome der Carborane, die keine Donorsubstituenten tragen, sind mit  $\delta^{11}\text{B} = 29$  ppm bei **1b** bzw. 32 ppm bei **1c** um etwa 10 ppm entschirmt.



Stark verschiedene  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte wurden auch für **1hu** und **44u** berechnet, die wie **44a**,<sup>[45]</sup> dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, verzerrte Geometrien haben.



Sind die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Boratome von **1b,d** auf unsymmetrische Verzerrung wie bei **1hu**, **44a** und **44u** zurückzuführen? Um dies zu klären, sollten Einkristalle des Methoxycarborans **1c** für eine Röntgenstrukturanalyse hergestellt werden.

## 8.2 Kristallstrukturen des Aminodicabapentaborans **1b** und des Methoxydicarbapentaborans **1c**; Ergebnisse und Diskussion

Das Aminocarboran **1b** kristallisierte aus einem Produktgemisch der Umsetzung des Carborans mit Lithium in Diethylether bei  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form farbloser Quader. Ein Kristall wurde von Herrn H.J. Winkler mit einer Präpariernadel aus dem Stickstoffkolben entnommen, auf einem Objektträger unter dem Mikroskop in ein hochviskoses getrocknetes und entgastes Öl überführt und auf einer Glaskapillare mit Kleber befestigt. Der Kristall wurde sofort in den Stickstoffstrom des Vierkreisdiffraktometers eingebracht und bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung vermessen.

Das Methoxycarboran **1c** kristallisiert bei RT aus einer gesättigten Lösung von **1c** in Hexan aus. Ein geeigneter Kristall wurde ebenfalls von Herrn H.J. Winkler auf eine Glaskapillare aufgesetzt und bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung auf einem Vierkreisdiffraktometer gemessen.

Die Strukturaufklärungen führte Herr Winkler bei beiden Verbindungen mit „Direkten Methoden“ durch, die Carborane **1b** und **1g** werden detailliert in seiner Dissertation besprochen, aber nicht das Aminocarboran **1b**.<sup>[14]</sup>

Die Abbildung 78 und Abbildung 79 zeigt die Struktur von **1b** und **1c** im Kristall.

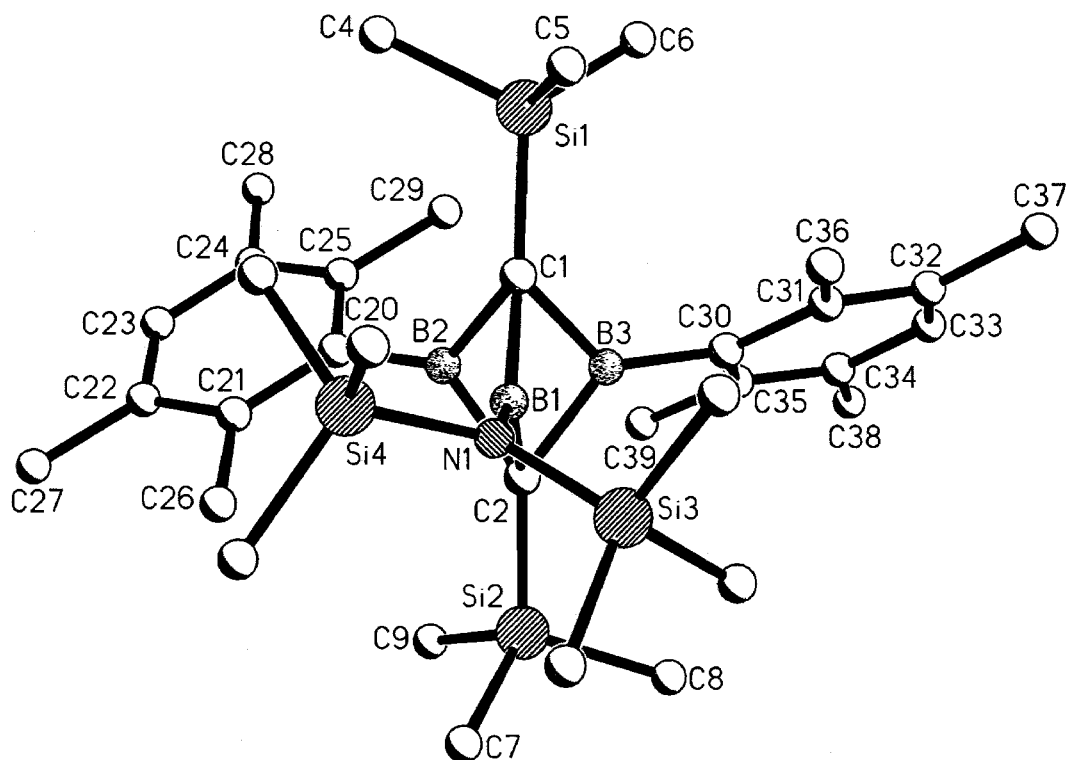


Abbildung 78. Struktur des Aminocarborans **1b** im Kristall.

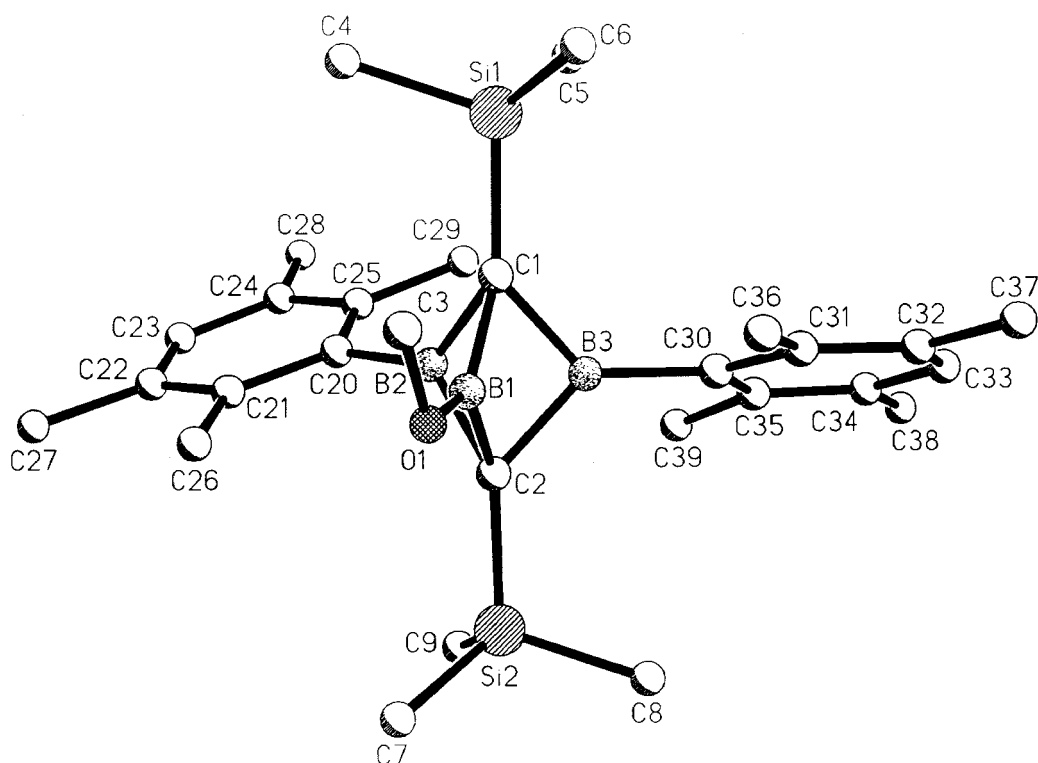
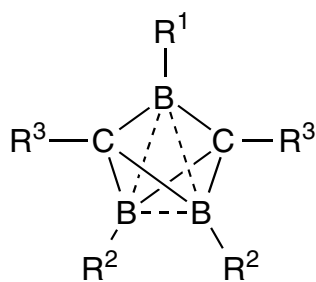
Abbildung 79. Struktur des Methoxycarborans **1c** im Kristall.

Tabelle 21 - Tabelle 22 enthalten die wichtigsten Strukturparameter der Verbindungen **1b,d** im Vergleich zum Tridurylcarboran **1g**,<sup>[3]</sup> dem 2,4,5-Tris(diisopropylamino)-2,4,5-triboracyclo[1.1.1]pentan **1h**<sup>[39]</sup> und dem unsubstituierten Dicarbapentaboran **1u**.<sup>[40]</sup>



**1b:**  $R^1 = N(SiMe_3)_2$ ,  $R^2 = Dur$ ,  $R^3 = SiMe_3$

**1c:**  $R^1 = OMe$ ,  $R^2 = Dur$ ,  $R^3 = SiMe_3$

**1g:**  $R^1 = Dur$ ,  $R^2 = Dur$ ,  $R^3 = SiMe_3$

**1h:**  $R^1 = R^2 = N(i-Pr)_2$ ,  $R^3 = H$

**1u:**  $R^1 = R^2 = R^3 = H$



Tabelle 21. Wichtige Bindungsabstände [pm] der Dicarbapentaborane(5) **1b** und **1c** im Vergleich zu den Carboranen **1g**, **1h** und **1u**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]	Verbindungen				
	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>1u</b>
B1-B2	186.7(4)	184.4(5)	186.8(5)	196.5(8)	184.4
B2-B3	187.1(4)	190.9(5)	186.8(5)	196.5(8)	184.4
B1-C1	159.4(4)	157.8(5)	157.5(3)	157.5(9)	155.4
B2-C1	157.3(4)	158.9(5)	157.5(3)	157.5(9)	155.4
Si1-C1	185.8(2)	185.0(3)	186.3(2)	—————	—————
R-B1	145.9(3)	136.4(4)	157.5(3)	137.9(6)	—————

Tabelle 22. Wichtige Bindungswinkel [°] der Dicarbapentaborane(5) **1b,d** im Vergleich zu den Carboranen **1g**, **1h** und **1g**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Bindungswinkel [°]	Verbindungen				
	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>1u</b>
C1-B1-C2	92.9(2)	94.7(2)	71.8(2)	87.8(4)	—————
C1-B2-C2	94.1(2)	93.4(2)	71.8(2)	87.8(4)	—————
B1-C1-B2	53.36(14)	54.3(2)	54.1(2)	77.2(3)	—————
B2-C2-B3	53.7(2)	52.8(2)	54.1(2)	77.2(6)	—————
B1-B2-B3	59.92(6)	62.3(2)	59.63(9)	k.A.	—————
B1-B2-R <sup>1</sup>	149.9(2)	148.8(3)	149.63(9)	k.A.	—————

Die Abstände der Boratome von **1b** unterscheiden sich ähnlich wie die B-C-Abstände nur wenig von dem des Triduryl-substituierten Carborans **1g**. Sie sind aber größer als die B-B und B-C-Abstände, die für Verbindung **1u** auf MP2(fc)/6-31+G\*-Niveau berechnet wurden, offensichtlich führen die unterschiedlichen Substituenten zu diesen Verzerrungen. Für das Tris(diisopropylamino)-Derivat **1h**<sup>[3941]</sup> wurden anhand einer Röntgenstrukturanalyse demgegenüber B-B-Abstände von 196.5(8) pm ermittelt, was die „eher klassischen Eigenschaften“ (A. Meller) dieser Verbindung widerspiegelt. Rechnungen im Arbeitskreis Schleyer auf MP2(fc)/6-31+G\*-Niveau haben ergeben, daß bei 1,5-Dicarbapentaboranen nichtklassische Strukturen vorliegen.<sup>[42]</sup>

In **1c** sind demgegenüber die B-B-Abstände der Boratome, die Durylgruppen tragen, im Vergleich zu **1g** um 4.1 pm aufgeweitet und die B-B-Abstände, an denen die Methoxygruppe beteiligt ist, um 2.4 pm signifikant verkleinert. Die B-C-Abstände der Gerüstatome sind mit 157.8(5) und 158.9(5) pm ähnlich lang wie bei **1g** mit 157.5(9) pm.

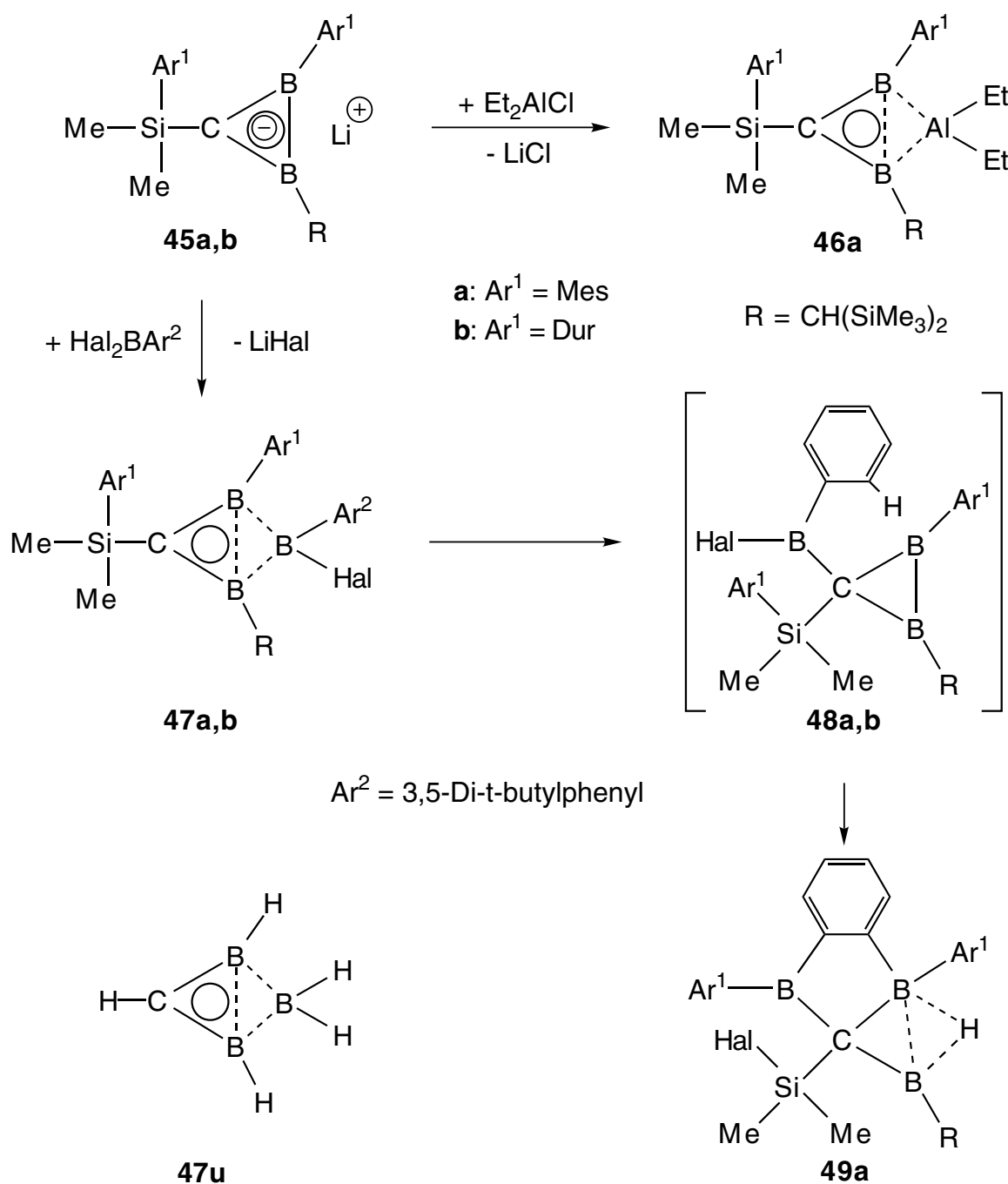
Der B2-B1-B3-Winkel am Boratom mit der Methoxygruppe bei Verbindung **1c** ist mit  $62.3(2)^\circ$  gegenüber den Winkeln B1-B2-B3 und B1-B3-B2 ( $58.9(2)^\circ$  bzw.  $58.8(2)^\circ$ ) aufgeweitet. Diese Winkelverzerrung ist bei **1b** mit B2-B1-B3- ( $60.40(14)^\circ$ ) und B2-B3-B1 ( $59.68(14)^\circ$ ) weniger deutlich ausgeprägt. Eine Erklärung für die unterschiedlichen B-B-Abstände liefert die Bent'sche Regel.<sup>[43]</sup> Elektronendichte vom Boratom B1 wird zum elektronegativeren Sauerstoffatom verschoben, was zu einem erhöhten p-Charakter der B-O-Bindung führt. Die Bindungen zu den elektropositiveren Boratomen erhalten erhöhten s-Anteil, woraus ein größerer Bindungswinkel resultiert.

Die C-Si-Abstände in **1b** und **1b** mit 185.8(2) und 185.0(3) pm im Bereich normaler C-Si-Abstände mit 185-189 pm. Der B-O-Abstand in Verbindung **1c** mit 136.4(4) pm liegt im Bereich des B-O-Abstands von Orthoborsäure (136.1 pm) und somit zwischen den berechneten Abständen einer B-O-Einfachbindung (147.0 pm) und einer B-O-Doppelbindung mit 127.0 pm.<sup>[44]</sup>

## 9 Darstellung Bor-verbrückter Diborirane

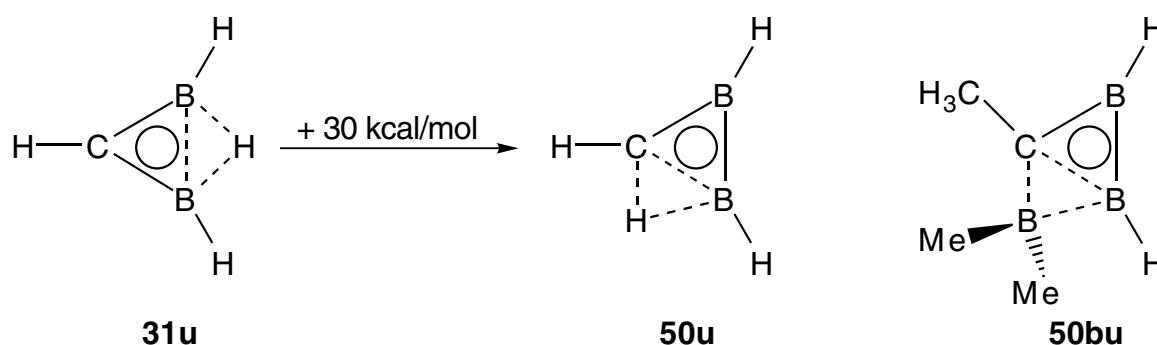
### 9.1 Problemstellung

Die Lithium-diborirane **45a,b**<sup>[45, 46]</sup> erwiesen sich als Ausgangsprodukte für die Herstellung neuer Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Boratomen.<sup>[47]</sup> D. Schweikart erhielt durch Umsetzung von **45a** mit Diethylaluminiumchlorid das nichtklassisch Diethylaluminium-verbrückte Diboriran **46a**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.<sup>[14]</sup>



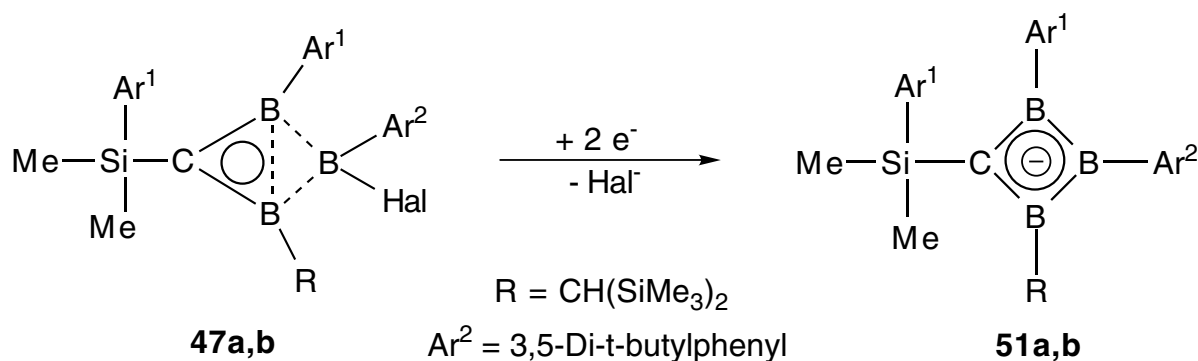
Bei der Umsetzung von **45a** mit Difluor-3,5-di-*tert*-butylphenylboran<sup>[24]</sup> erhielt er das Bor-verbrückte Diboriran **47a**, dessen Konstitution sich aus der Ähnlichkeit der NMR-Daten seiner Gerüst-atome mit denen von **46a** ergibt. Rechnungen im Arbeitskreis Schleyer bestätigen diese Schlußfolgerung: **47u** ist ein globales Minimum.<sup>[48]</sup> Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **47a** konnten nicht erhalten werden.

Bei der Umsetzung von **45a** mit Dichlorphenylboran erhielt Herr Schweikart das Produkt **49a**, dessen Bildung sich über Einschubung einer *ortho*-C-H-Bindung in die B-B-Bindung des Diborirans **48a** erklären läßt. **48a** wäre das erste Derivat des energiereichen Isomeren **50u** des globalen Minimums **31u**.



**50u**<sup>[49]</sup> und seine Derivate wie **50bu**<sup>[48]</sup> enthalten neben einem planar-tetrakoordinierten Boratom ein planar-tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom.

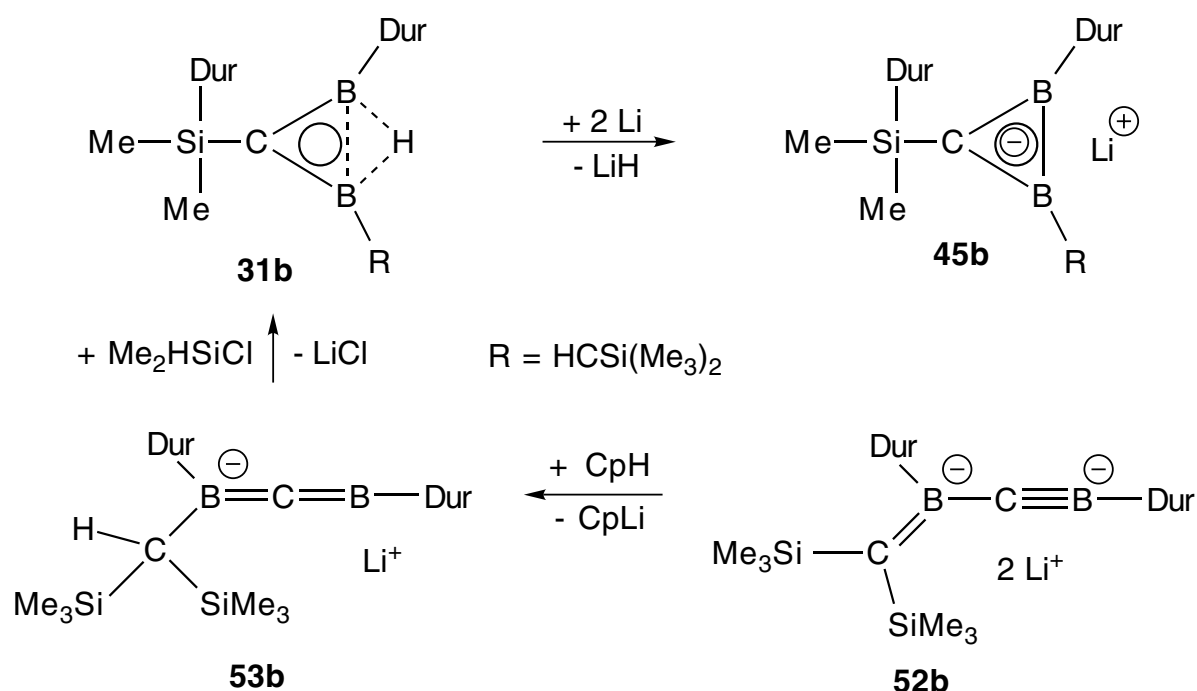
Durch Reduktion von **47a,b** mit geeigneten Metallen könnten die ersten Triboretanide **51a,b** und aus diesen Triboretane erhalten werden, die als Homotriborirane eine nichtklassische Elektronenstruktur haben sollten.<sup>[50]</sup>



Die Diboriranide **45a,b** sind bisher in nur sehr mäßigen Ausbeuten von ca. 20 % zugänglich. Eine Aufgabe dieser Dissertation bestand darin, diese Ausbeuten

deutlich zu erhöhen um die Voraussetzung für die Erforschung der Chemie der oben diskutierten Produkte zu schaffen. Die Bedingungen der Umwandlung von **52b** in **53b** sollten soweit optimiert werden, daß **45b** in Substanzmengen hergestellt werden kann, die Umsetzungen mit einer Vielzahl von Borhalogeniden erlauben.

Das nichtklassisch H-verbrückte Diboriran **31b**<sup>[45]</sup> wird durch Umsetzung des 1-Bora-3-borataallens **53b** mit Dimethylchlorsilan hergestellt. **53b** konnte bislang in nicht ausreichender Reinheit und nur in Ausbeuten von 90 % erhalten werden.<sup>[51]</sup>



Die Reaktionsbedingungen der Umsetzung von **52b** mit Cyclopentadien in **53b** sollten soweit verbessert werden, daß **31b** und somit das Folgeprodukt **45b** in größerer Substanzmenge erhalten werden können.

## 9.2 Optimierung der Darstellung des Borataallen-Monoanions **53b**

Die Reinheit des 1-Bora-3-borataallens **53b** läßt sich verbessern, wenn man frisch destilliertes  $\text{CpH}$  nicht pur, sondern gelöst in Diethylether zum Dianion **52b** tropft. Die Ausbeute an **53b** läßt sich von 82 % auf 90 % steigern, wenn man das Produkt der Umsetzung von **52b** mit Cyclopentadien in einem 1:1-Gemisch aus Pentan und Diethylether aufarbeitet und nicht in Pentan.<sup>[51]</sup>

Kristallisation des H-verbrückten Diborirans **31b**, das bei der Umsetzung des Anions **53b** mit Dimethylchlorsilan entsteht,<sup>[45]</sup> ist nicht mehr erforderlich, **31b** kann direkt zur Reduktion mit Lithium eingesetzt werden.

Die Abbildung 80 - Abbildung 82 zeigen die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des auf diese Weise hergestellten Monoanions **53b**.

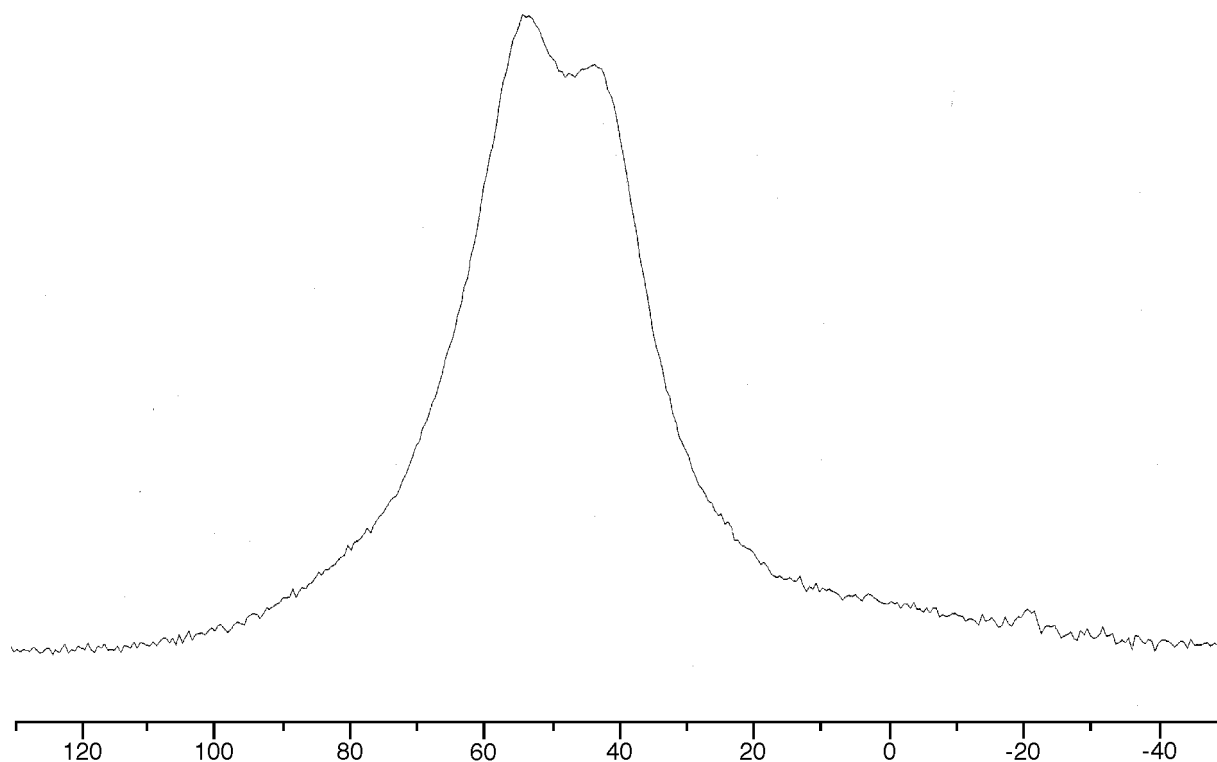


Abbildung 80.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) des Monoanions **53b** bei RT in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

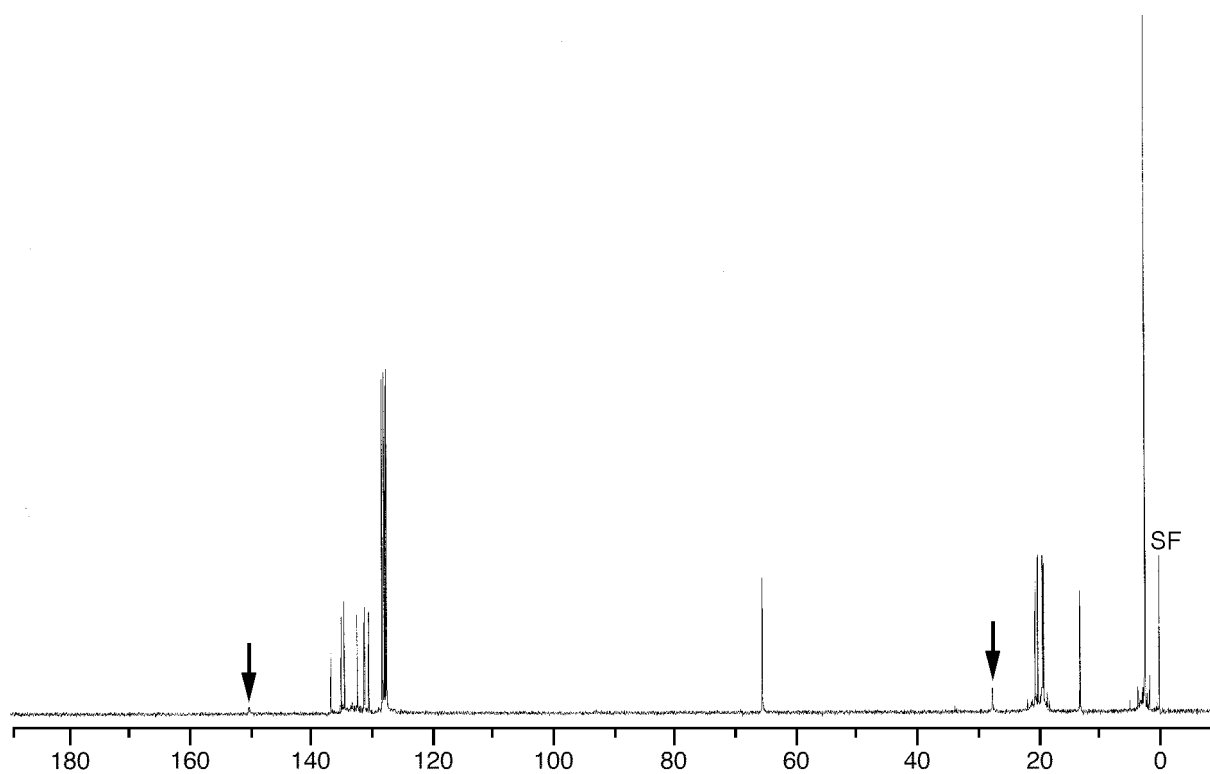


Abbildung 81.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **53b** bei RT in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

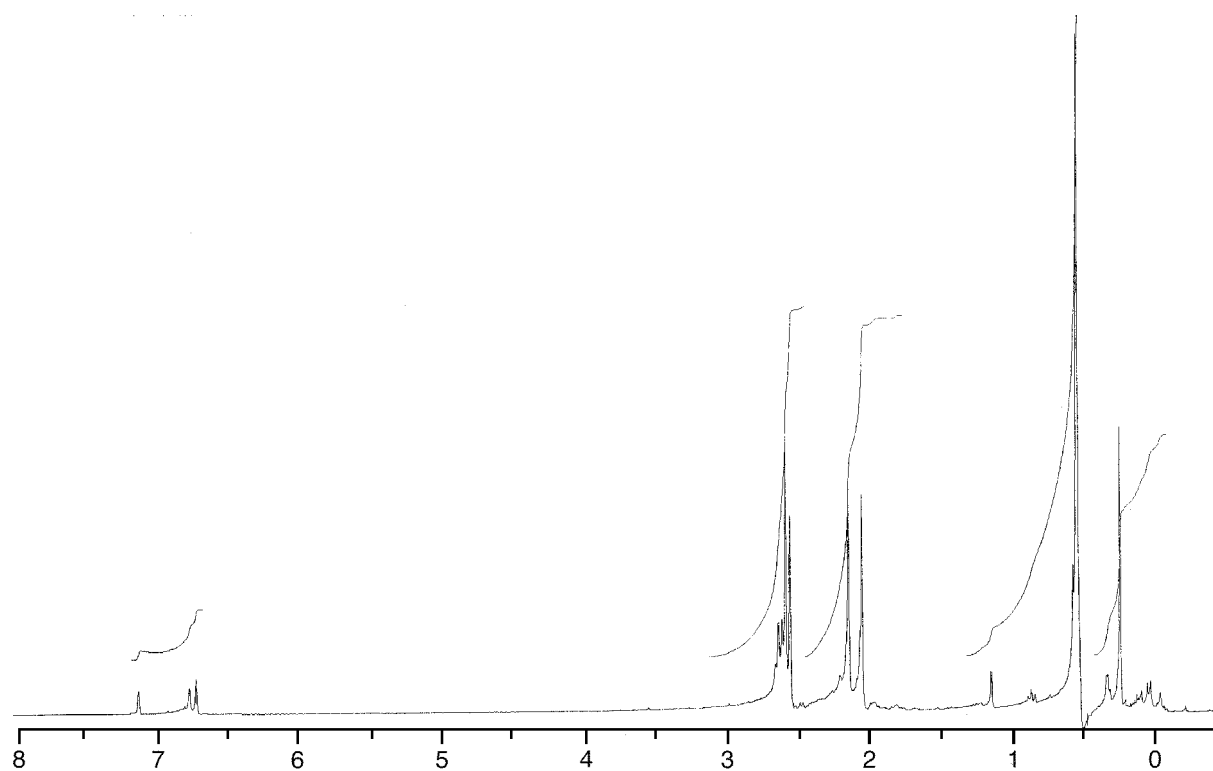


Abbildung 82.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von **53b** bei RT in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

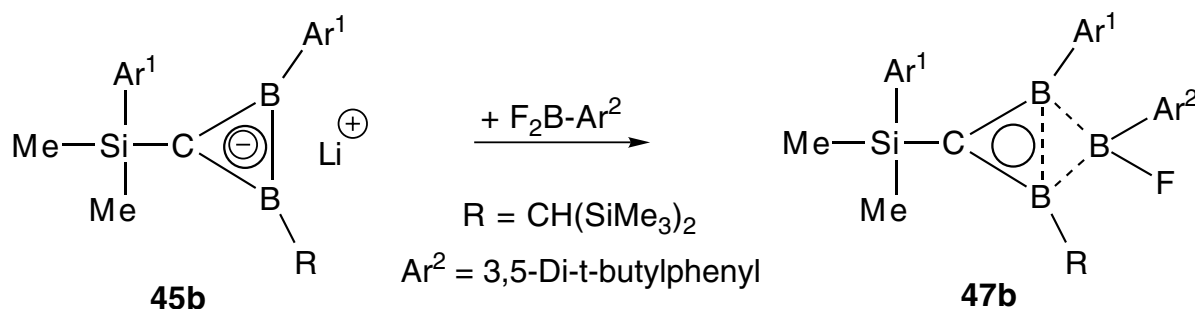
Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen denen, die M. Pilz **53b** zugeordnet hat, das in einem Produktgemisch erhalten worden war, das ca. 80 % **53b** enthielt.<sup>[51]</sup>

### 9.3 Optimierung der Darstellung des Lithium-diboriranids **45b**

Durch Verwendung von hochreaktivem Lithiumstaub, rasches Abpipettieren (anstelle des bisherigen Abfrittens) der Reduktionslösung und schnelles Abkondensieren des Diethylethers bei 0 °C konnte die Ausbeute des Diboriranids **45b** von 20 % auf 70 % gesteigert werden. Die Herstellung des Lithiumstaubs und die neue Aufarbeitungstechnik werden in Kapitel 11.8.2, Seite 185 und Kapitel 11.8.3 auf Seite 185 ausführlich beschrieben.

### 9.4 Umsetzung des Lithium-diboriranids **4b** mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran

Durch Reaktion des Diboriranids **45b** mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran bei -58 °C in Pentan erhält man ein Produktgemisch, aus dem man durch Kristallisation in Hexan einen farblosen Feststoff isolieren kann.



Die  $^{11}\text{B}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 83, Abbildung 84, Abbildung 85 wiedergegeben. Aufgrund der daraus entnommenen Daten schlagen wir für das Primärprodukt die Konstitution des Bor-verbrückten Diborirans **47b** vor.



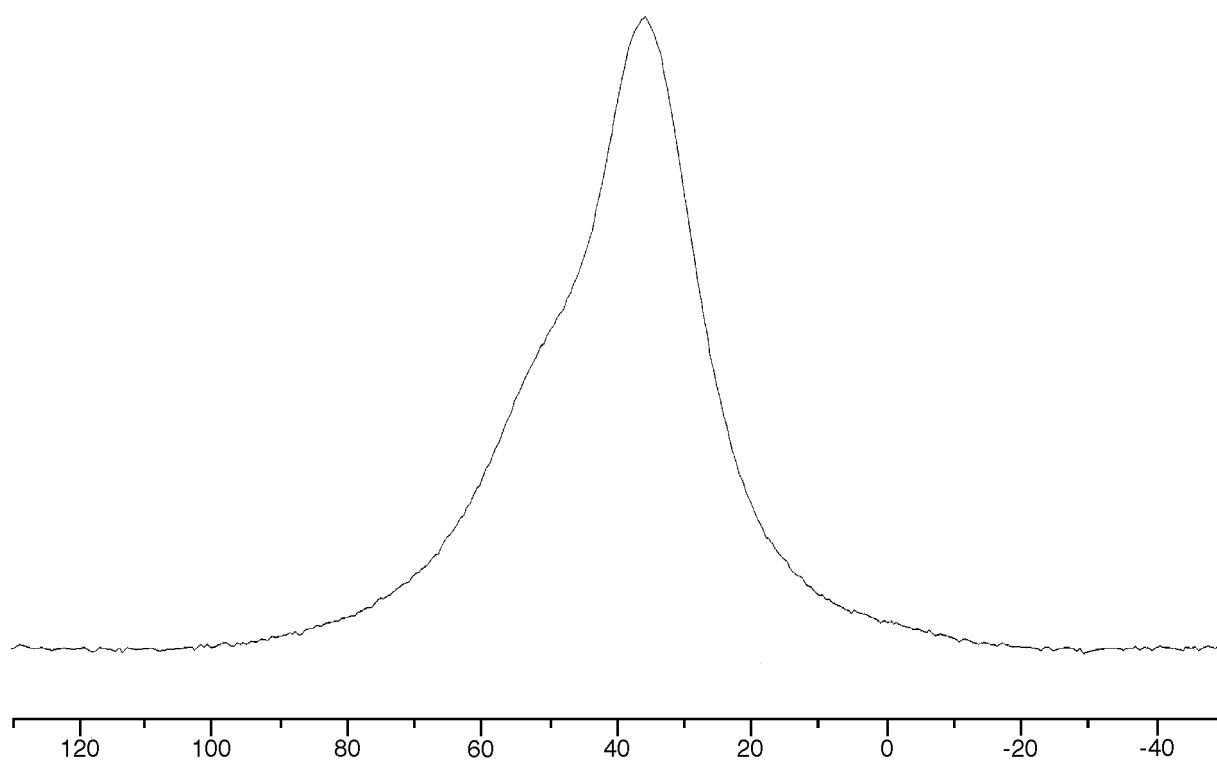


Abbildung 83.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (96 MHz) von **47b** bei RT in  $\text{CDCl}_3$

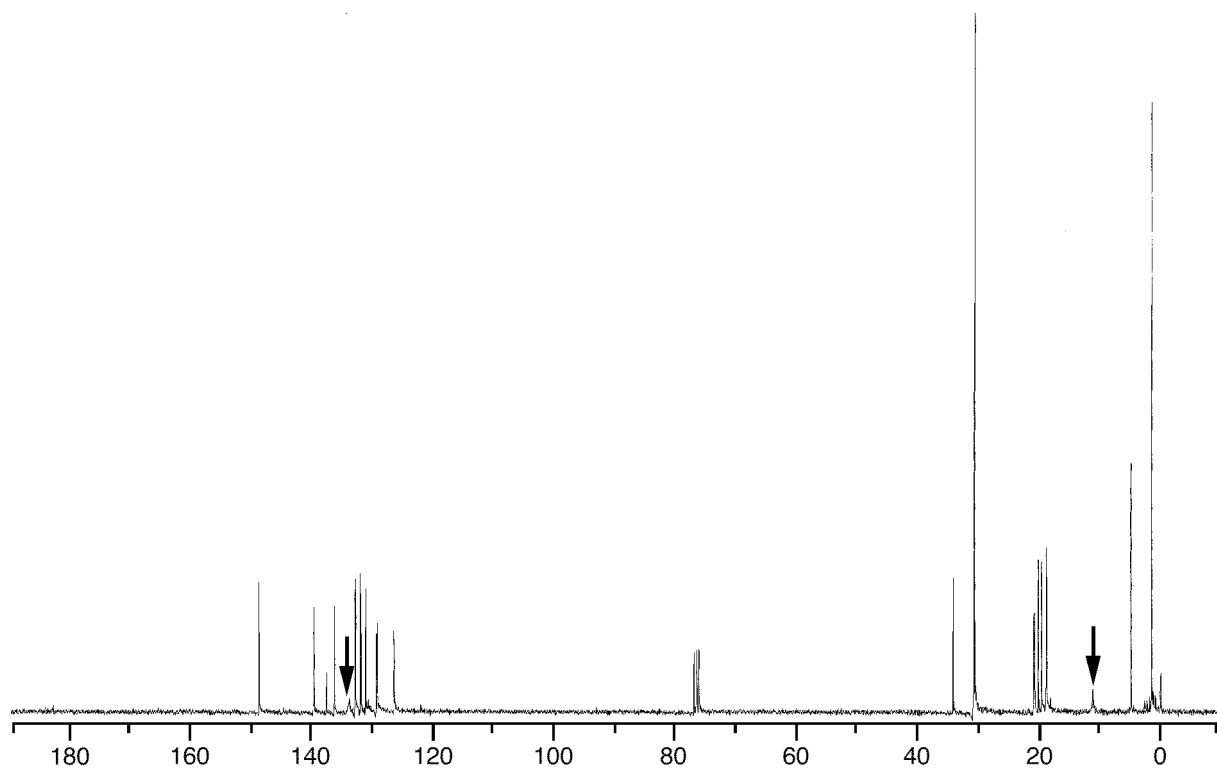


Abbildung 84.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz) von **47b** bei RT in  $\text{CDCl}_3$ . Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

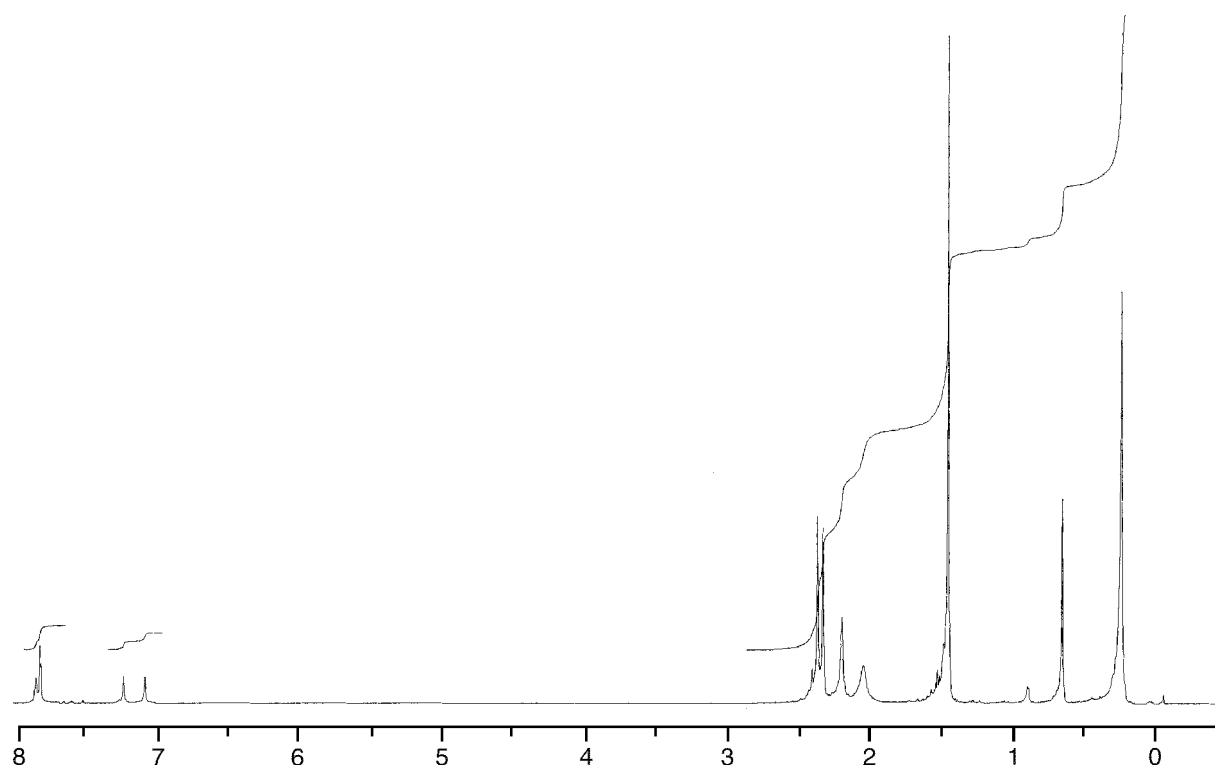


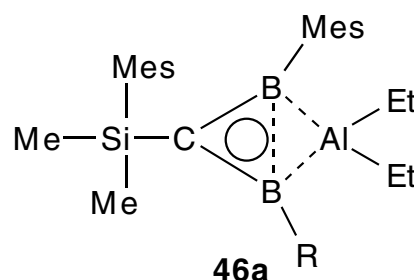
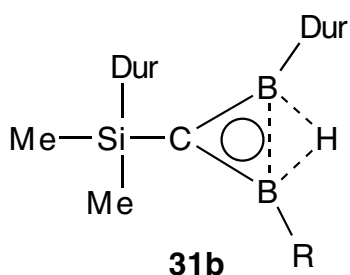
Abbildung 85.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von **47b** bei RT in  $\text{CDCl}_3$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Messung bei RT erkennt man im Bereich von Trimethylsilylgruppen ein Signal bei 2.6 ppm, sowie ein Intensitäts-schwächeres Signal bei 6.0 ppm, das der Dimethylsilylgruppe zugeordnet werden kann. Bei 12.3 ppm erscheint ein breites Signal der borgebundenen C-H-Gruppe, das im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum zum Dublett mit  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 108.1$  Hz aufspaltet. Das breite Singulett bei 129.4 ppm läßt sich aufgrund der Ähnlichkeit seiner chemischen Verschiebung mit dem von **46a** (125.7 ppm) und zur Bor-verbrückten Verbindung **47a** mit (129.4 ppm) dem an zwei Boratome gebundenen Gerüst-C-Atom zuordnen. Im Bereich für an  $\text{sp}^2$  hybridisierte C-Atome gebundenen Methylgruppen sowie im Aromatenbereich zeigen sich Signale für zwei unterschiedliche Durylgruppen und für einen 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-Substituenten.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man Signale für zwei verschiedene Durylsubstituenten, den 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-Rest, die Dimethyl- und Trimethylsilylgruppen, sowie ein Singulett bei 0.83 ppm für das Methinproton.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 35 ppm und eine Tieffeldschulter bei 50 ppm im Verhältnis von etwa 2:1. Das Signal bei 35 ppm kann den beiden Ring-B-Atomen zugeordnet werden, das Signal bei 50 ppm dem verbrückenden Boratom

In Tabelle 23 sind wichtige NMR-Daten der Verbindungen **47b**, **bu**, **46a** und **47a** denen von **47b** gegenübergestellt.



a: Ar<sup>1</sup> = Mes

Ar<sup>2</sup> = 3,5-Di-*t*-butylphenyl

R = HCSi(Me)<sub>3</sub>

b: Ar<sup>1</sup> = Dur

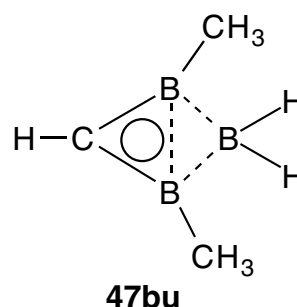
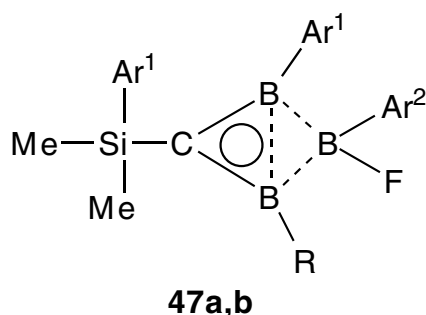


Tabelle 23. Vergleich der NMR Daten von Wasserstoff-, Aluminium- und Bor-verbrückten Diborirane.

	<b>47b</b>	<b>46a</b>	<b>47bu</b>	<b>47a</b>	<b>47b</b>
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]					
CB <sub>2</sub>	29	34	22.4, 24.2	34	34
BB <sub>2</sub>	---	---	38.4	50	52
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]					
CB <sub>2</sub>	130.4	125.7	100.4	129.4	?
<i>i</i> -C(B)	134.4			149.8	?
<i>i</i> -C(Si)	137.8			132.9	133.2

In CDCl<sub>3</sub> gelöst wandelt sich das Produkt **47b** innerhalb von 10 Tagen in ein Gemisch zweier Verbindungen um. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt für das Gemisch ein breites Signal bei 69 ppm mit einer Hochfeldschulter bei 32 ppm, die vom Edukt **47b** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 34, 52) stammen könnte. Bereits nach 4 Tagen bei RT in CDCl<sub>3</sub> liegen nur noch ca. 40 % **47b** im Gemisch vor, nach 11 Tagen bei RT ist **47b** gerade

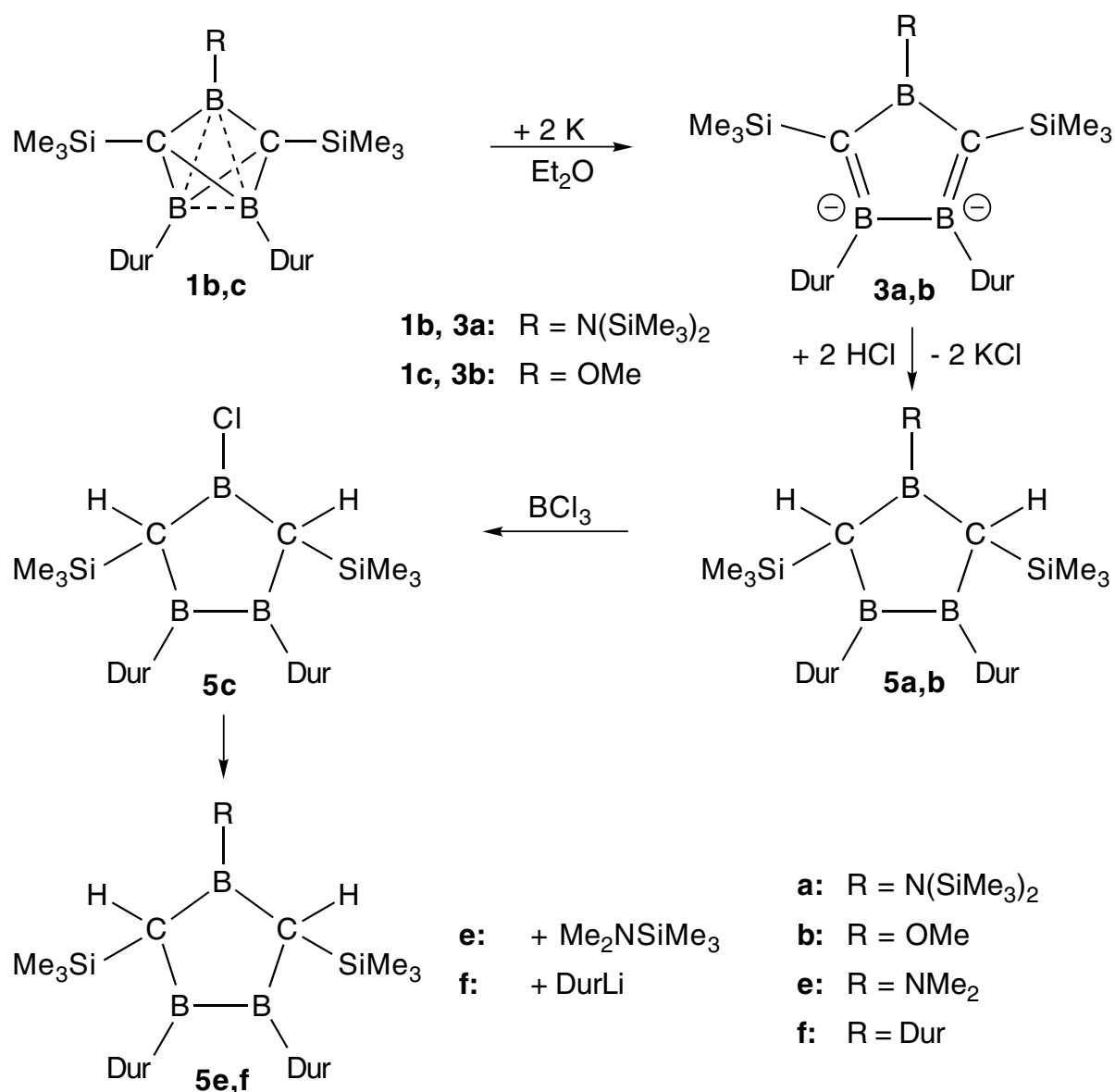
noch NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die anderen Signale können den beiden neuen Produkten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Auch bei Temperaturen über 4 °C in Hexan tritt Umwandlung des Produkts **47b** ein. D. Schweikart hat beobachtet, daß sich **47a** in  $\text{CDCl}_3$  bei RT innerhalb von 10 Tagen in ein Gemisch aus zwei Verbindungen im Verhältnis von ca. 2:3 umwandelt. Beim Schmelzen von **47a** erhielt er die gleichen Umwandlungsprodukte im Verhältnis 1:1. Eines der Produkte konnte er durch Kristallisation anreichern, allerdings wurden keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten.

Versuche **47b** aus Ether, Pentan, Hexan, Toluol und Cyclopentan und Gemischen der aufgeführten Lösungsmittel zu kristallisieren, blieben bisher leider erfolglos.

## 10 Zusammenfassung

Die Reduktion der Dicarbapentaborane **1b,c** mit Natrium/Kalium-Legierung in Diethylether bzw. THF führt nicht — wie in der Literatur für den unsubstituierten Grundkörper beschrieben<sup>[9]</sup> — zu tetragonalen Pyramiden, sondern zu Fünfringen. Die Molekülstruktur von **3a** im Kristall ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert, die Konstitution von **3b** ergibt sich aus der Ähnlichkeit der NMR-spektroskopischen Daten zu **3a**. Die unterschiedlich langen B-C-Einfach- und Doppelbindungen des Gerüsts charakterisieren **3a** als Antiaromaten.



Protonierung des Dianions **3a** ergibt ein Isomerengemisch aus **cis**- und **trans**-**5a**, aus dem **cis**-**5a** durch Kristallisation abgetrennt werden kann. Die beiden Isomere unterscheiden sich deutlich in ihrer Reaktivität: nur die **cis**-Form reagiert mit

Methanol und Bortrichlorid zu **5b** bzw. **5c**, **trans-5a** bleibt unter den Reaktionsbedingungen vollständig erhalten.

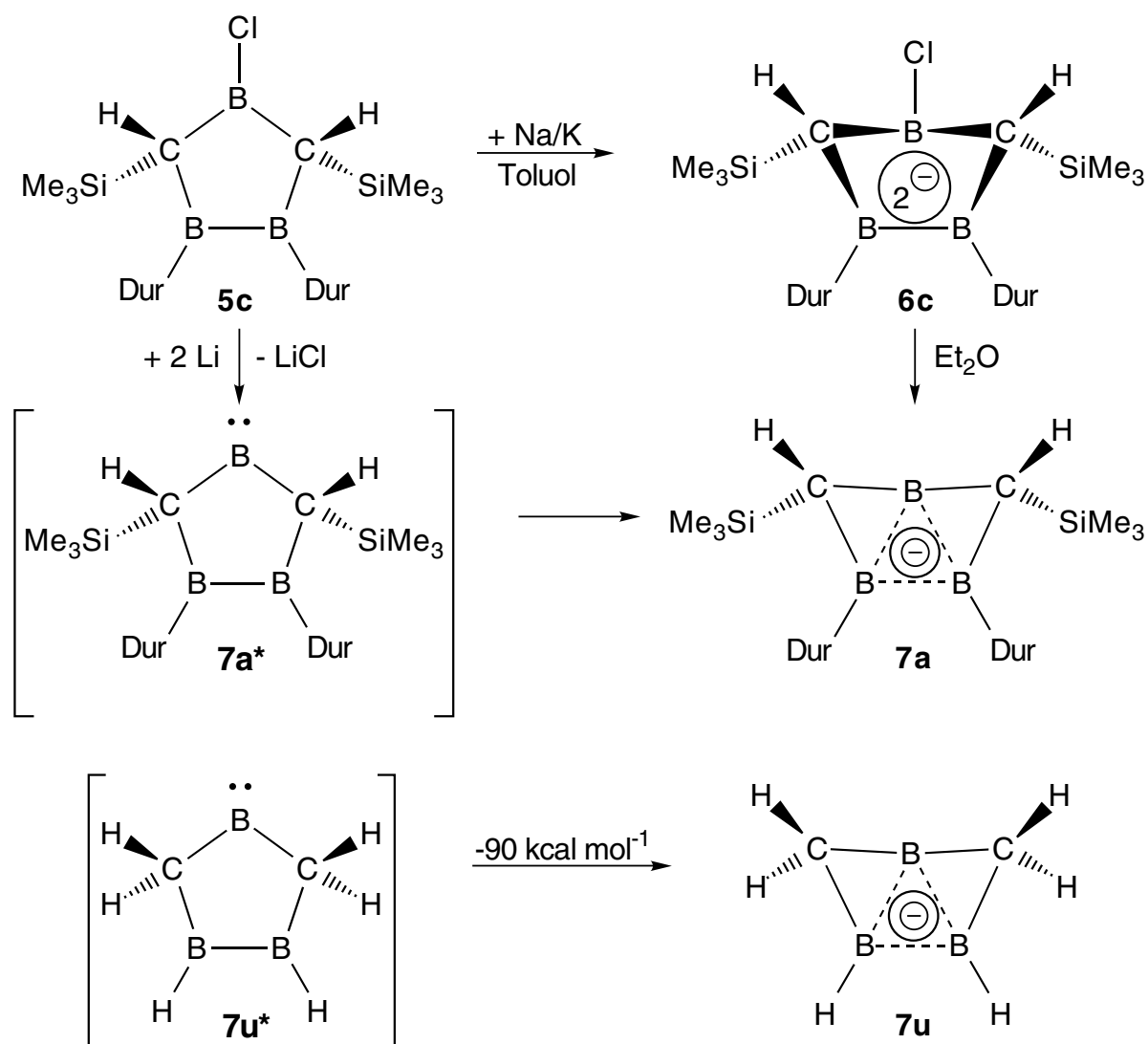
Bei der Umsetzung von **3b** mit zwei Äquivalenten Chlorwasserstoff entsteht überraschenderweise nur das *cis*-Isomere **5b**. Der Methoxysubstituent von **5b** läßt sich mit Bortrichlorid gegen ein Chloratom zu **5c** austauschen, dessen Chloratom durch eine Dimethylamino- oder eine Durylgruppe, wobei **5e,f** entstehen. Die Konstitutionen der Verbindungen **cis-5a** und **5c** sind durch die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen gesichert.

Die Thermolyse der 1,2,4-Triboracyclopentane **5b** und **5f** führt zu den H-verbrückten Diborirane **30b,f**.

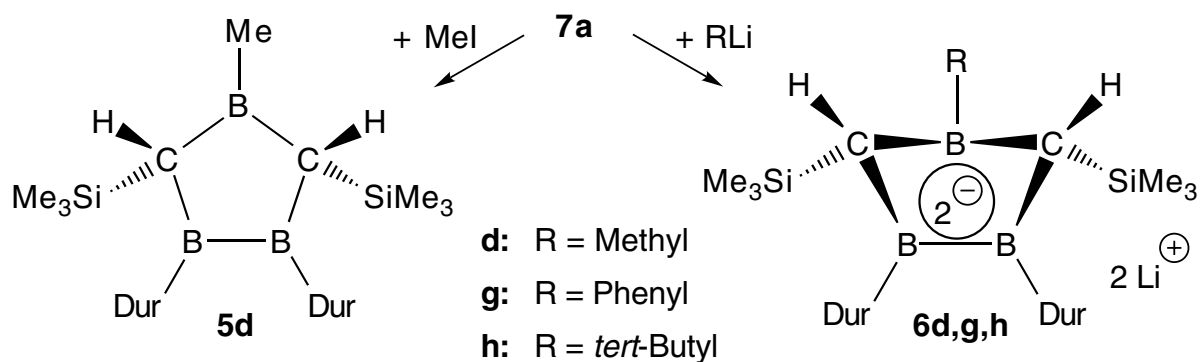


Die Reduktion des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** mit Lithium ergibt — wie Rechnungen im Arbeitskreis Schleyer für das Zweielektronen-Reduktionsprodukt der entsprechenden unsubstituierten Verbindungen erwarten ließen — **7a**, das erste isolierte Derivat eines Carben-Analogons des Bors (siehe Formelschema auf Seite 143). Demgegenüber liefert die Reaktion von **5c** mit Natrium/Kalium-Legierung in Toluol nicht das Monoanion **7a**, sondern das Dianion **6c**, das sich in Diethylether spontan in **7a** umwandelt.

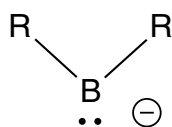
Weitere Rechnungen ergaben, daß die bishomoaromatische Struktur **7u** gegenüber **7u\*** um etwa  $90 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabilisiert ist. Diese Stabilisierung ist auf Ausbildung einer  $3c,2e\text{-}\sigma$ - und einer  $3c,2e\text{-}\pi$ -Bindung zurückzuführen, die in den Formelbildern durch gestrichelte Dreiecke bzw. Kreise symbolisiert sind.



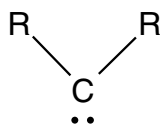
**7a** reagiert, wie für ein Carben-Analogon mit Singulett-Elektronenstruktur zu erwarten, mit Nucleophilen und Elektrophilen. Die Konstitution des Phenyllithium-Addukts **6c** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Umsetzung mit Methyljodid liefert das 4-Methyl-1,2,4-triboracyclopentan **5d**.



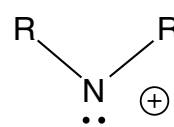
Carben-Analoga des Bors, die Borenat-Ionen **7**, wurden bislang nur in der Gasphase beobachtet und rechnerisch behandelt. Mit dem Bor-Anion **7a** konnte die Reihe der isoelektronischen Prototypen **7-9** um ein erstes Derivat von **7** ergänzt werden.

**7**

Borenat

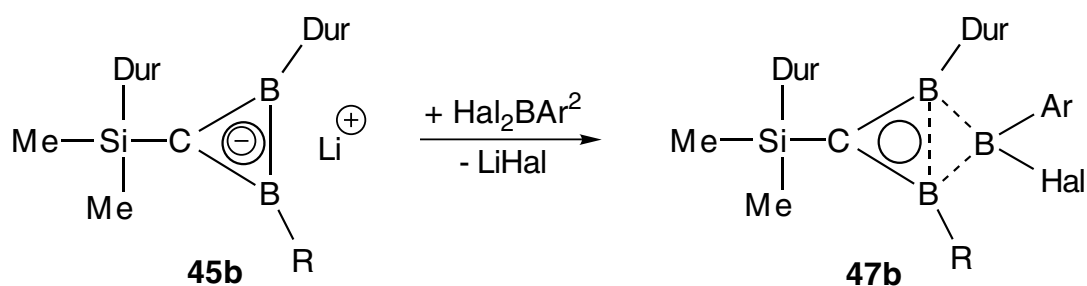
**8**

Carben

**9**

Nitrenium-Ion

Die Ausbeute bei der Synthese des Lithium-diboriranids **45b**<sup>[45]</sup> wurde durch eine geeignete Aufarbeitungstechnik von 20 % auf 69 % gesteigert.



Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl; R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Hal = F

**45b** reagiert mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-difluorboran<sup>[24]</sup> zum nichtklassisch Bor-verbrückten Diboriran **47b**, das — wie alle anderen Derivate dieser Stoffklasse — bisher nicht in Form von Einkristallen erhalten werden konnte.



## 11 Experimenteller Teil

### 11.1 Angabe zu den benutzten Geräten

NMR-Geräte: Bruker AMX-500, Bruker AM-400, Bruker AC-300, Bruker AX-200 und Varian T-60. Die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm relativ zu TMS ( $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR) und LiF ( $^7\text{Li}$ -NMR) angegeben.

Die Schmelzpunkte der kristallinen Verbindungen wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert.

### 11.2 Darstellungsmethoden

Alle Reaktionen mit bor- und metallorganischen Verbindungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon. Sämtliche Glasapparaturen wurden vor Gebrauch zum Teil mehrmals im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon beschickt. Für Arbeiten im Vakuum stand eine Hochvakuumanlage mit Drehschieberölpumpe zur Verfügung.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung nach allgemein gebräuchlichen Methoden von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit.<sup>[28]</sup>

Bekannte Verbindungen, die nicht kommerziell erhältlich waren, wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

### 11.3 Darstellung der 1,2-Diborata-4-boracaclopentadiene 3a und 3b

#### 11.3.1 Synthese des 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2-diborata-4-boracyclopentadiens 3a

12.00 g (19.06 mmol) des Aminocarborans **1b**<sup>[3]</sup> werden in 250 ml Diethylether (über Na/K-Legierung aufbewahrt) suspendiert. Nach Zugabe von 6 ml (etwa 2 Pasteurpipetten) Na/K-Legierung (Molverhältnis 1:2.8) färbt sich die Lösung nach etwa fünf min. hellgelb, nach weiteren 16 h Rühren bei RT dunkelrot. Zur Isolierung des extrem oxidationsempfindlichen Dianions hat sich folgende Technik bewährt: Ein 500 ml Stickstoffkolben (NS 14.5) wird mit einem „Normag“-Schliffstopfen (wichtig!) versehen (großzügig „Baysilone“-Hochviskoses Schliffett verwenden) und mit geöffnetem Hahnküken 30 min. bei 140 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Der Kolben wird entnommen, das Hahnküken sofort geschlossen und das Glasgerät schnell evakuiert. Nach dem Abkühlen wird noch zweimal ausgeheizt (mit einem Bunsenbrenner) und jeweils mit Argon beschickt. Eine 50 ml Vollpipette wird ebenfalls bei 140 °C im Trockenschrank aufbewahrt, kurz vor der Benutzung entnommen und etwa 10 min. lang im Argonstrom abkühlen lassen.

Nach dem Absitzen der Na/K-Legierung wird die dunkelrote Lösung vorsichtig in den zweiten Stickstoffkolben umpipettiert (Abfritten führt zu erheblicher Reoxidation zu **1b**). Hierbei ist darauf zu achten, daß der Peleusball die Lösung ohne Lufteintritt in der Vollpipette hält; sollten beim Umpipettieren Luftblasen aufsteigen empfiehlt es sich, die Lösung erneut 16 h mit Natrium/Kalium-Legierung zu Rühren.

Nach dem Abkondensieren des Diethylethers im HV, bleibt ein roter Feststoff zurück, der mit einem trockenen Spatel (ebenfalls im Trockenschrank aufbewahrt) fein gepulvert wird. Das Dianion **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** kann bei RT aufbewahrt werden, jedoch sollte der Schliff um den Stopfen zusätzlich mit „Parafilm“ verschlossen werden.

Zur Darstellung des etherfreien **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** wird der Feststoff in 50 ml Toluol (über Na/K-Legierung aufbewahrt) gelöst, nach etwa 5 min. trübt sich die Lösung und das Dianion **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** kristallisiert in Form dunkelroter Quader aus. Die überstehende Lösung kann nach dem zuvor beschriebenen Verfahren abpipettiert und die Kristalle im HV getrocknet werden.

**3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O**: roter Feststoff, Schmelzbereich 160-170 °C bei 0.0025 Torr (Zers.), Ausbeute: 93 %.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Toluol, 25°C):  $\delta = 62$  ( $\nu_{1/2} = 1018$  Hz).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 0 °C):  $\delta = -0.37, 0.29$  (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.11 (t, insges. 12 H, Et<sub>2</sub>O), 2.02, 2.18 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.37 (q, insges. 8 H, Et<sub>2</sub>O), 6.41 (s, 2 H, *p*-H);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 0°C):  $\delta = 5.9, 6.1$  (je q, je 6 C, je <sup>1</sup>J(C-H) = 116 Hz SiMe<sub>3</sub>), 15.7 (q, insges. 4 C, Et<sub>2</sub>O), 20.2, 21.4 (je q, je 8 C, <sup>1</sup>J(C-H) = 125 Hz, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 66.2 (t, insges. 4 C, Et<sub>2</sub>O), 111.3 (s, 2 C, CB<sub>2</sub>), 125.0 (d, 2 C, <sup>1</sup>J(C-H) = 152 Hz, *p*-H), 131.9, 132.1 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C), 169.0 (s, 2 C, *i*-C);

NMR-spektroskopische Daten von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**:

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -40 °C):  $\delta = -0.25, 0.36$  (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.97, 2.23 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.67 (s, insges. 6 H, 2 Toluol), 6.38 (s, 2 H, *p*-H), 7.13-7.24 (m, insges. 10 H, 2 Toluol);

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt, THF- $\text{d}_8$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.8, 6.1$  (je q, je 6 C, je  $^1\text{J}(\text{C-H}) = 116\text{ Hz SiMe}_3$ ), 20.4, 21.4 (je q, je 8 C,  $^1\text{J}(\text{C-H}) = 125\text{ Hz}$ , *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 21.6 (q, 1 C,  $\text{CH}_3$ -Toluol), 110.8 (s, 2 C,  $\text{CB}_2$ ), 124.7 (d, 2 C,  $^1\text{J}(\text{C-H}) = 147.2\text{ Hz}$ , *p*-H), 131.8, 132.0 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C Duryl), 125.9, 128.8, 129.5 (je d, je 2 C, Toluol), 138.2 (s, 1 C, Toluol), 169.0 (s, 2 C, *i*-C), sowie Signale geringer Intensität bei 4.5, 5.5, 5.8, 20.9, 21.0, 21.8, 163.0 und 165.5 ppm, die aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen zu denen des Methoxy-Monoanions **25b** dem monoprotonierten **3a** zugeordnet werden können.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt, THF- $\text{d}_8$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.9, 6.0$  (je q, je 6 C, je  $^1\text{J}(\text{C-H}) = 116\text{ Hz SiMe}_3$ ), 20.2, 21.3 (je q, je 8 C,  $^1\text{J}(\text{C-H}) = 125\text{ Hz}$ , *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 21.4 (q, 1 C,  $\text{CH}_3$ -Toluol), 111.7 (s, 2 C,  $\text{CB}_2$ ), 125.0 (d, 2 C,  $^1\text{J}(\text{C-H}) = 147.2\text{ Hz}$ , *p*-H), 131.9, 132.1 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C Duryl), 125.8, 128.7, 129.5 (je d, je 2 C, Toluol), 138.2 (s, 1 C, Toluol), 169.1 (s, 2 C, *i*-C), sowie Signale geringer Intensität bei 4.5, 5.6, 6.2, 20.6, 20.7, 20.8, 21.7, 163.5 und 165.6 ppm, die aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen zu denen des Methoxy-Monoanions **25b** dem monoprotonierten **3a** zugeordnet werden können.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Toluol,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 62$ .

### 11.3.2 Synthese des 4-Methoxy-1,2-diborata-4-boracyclopentadiens **3b**

9.8 g (19.6 mmol) Methoxycarboran **1c**<sup>[3]</sup> werden in 350 ml Diethylether oder 250 ml THF gelöst (Die Reduktion von **1c** zum Dianion **3b** ist in THF und Diethylether möglich, jedoch ist das Reduktionsprodukt **3b-2K<sup>+</sup>·2THF** leichter handhabbar, da es weniger oxidationsempfindlich ist). Nach Zugabe von 2 Pasteupipetten Na/K-Legierung (etwa 6 ml) wird 20 h bei RT gerührt und die Lösung von überschüssiger Legierung abgetrennt (siehe hierzu Kapitel 11.3.1 auf Seite 145). Die Dianionen **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** und **3b-2K<sup>+</sup>·2THF** können im Gegensatz zu **3a** nicht aus Toluol kristallisiert werden. Kristallisationsversuche aus Diethylether bei RT,  $4\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-34\text{ }^\circ\text{C}$  blieben erfolglos.

**3b:** roter Feststoff, Schmp. >251 °C (Zers.), Ausbeute: 99 % d. Th.

NMR-Daten von **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O**:

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C): δ = -0.28 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>, 2.04, 2.22 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3 H, OMe), 6.36 (s, 2 H, *p*-H);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C): δ = 5.3 (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 116 Hz, 6 C, Si-Me<sub>3</sub>), 20.6, 21.2 (q, je 8 C, <sup>1</sup>J = 154.5 Hz, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 98.9 (breit, s, 2 C, CB<sub>2</sub>), 124.9 (d, <sup>1</sup>J = 125 Hz, 2 C, *p*-C), 131.7 (s, *o*- und *m*-C), 168.5 (breit, s, 2 C, *i*-C);

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C): δ = -0.38 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.56 (t, insges. 8 H, THF), 1.96, 2.14 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), SiMe<sub>3</sub>), 3.56 (t, insges. 8 H, THF), 3.71 (s, 3 H, OMe), 6.27 (s, 2 H, *p*-H);

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C): δ = 5.4 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 20.5, 21.3 (q, je 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 26.5 (t, 2 C, THF), 56.0 (q, 1 C, OMe), 68.4 (t, 2 C, THF), 98.9 (breit, s, 2 C, CB<sub>2</sub>), 124.8 (d, 2 C, *p*-C), 131.9, 132.1 (je s, *o*- und *m*-C), 169.0 (s, 2 C, *i*-C);

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25°C): δ = 59 mit Hochfeldschulter bei etwa 58 ppm (ν<sub>1/2</sub> = 2122 Hz).. Deconvolution mit „1-D-WIN-NMR“ liefert zwei Signale bei 60, 62 ppm im Verhältnis 1:2.

## 11.4 Reaktionen der 1,2-Diborata-4-bora-cyclopentadiene **3a,b**

### 11.4.1 Umsetzung von **3a** mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran und Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran

Eine NMR-Probe von **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** in Diethylether wurde auf -78 °C gekühlt und mit einigen Tropfen 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran<sup>[24]</sup> versetzt.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25°C): δ = 62, 28, 22 (2:2:1).

Zu einer Lösung von 1.17 g (1.37 mmol) des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** in 50 ml Diethylether, die auf -58 °C abgekühlt wurde, werden durch eine Septum-Kappe 0.28 g (1.83 mmol) Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran gespritzt. Die Lösung wird weitere 3 d bei RT gerührt und dann <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch untersucht..

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta$  = 62 (**3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O**), 28, 22 (Aminocarboran **1b**), 18 (Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran) und 4 (Verhältnis etwa 5:2:1:2:3).

Versuche, das Produktgemisch durch Kristallisation aus Hexan zu trennen, blieben bislang erfolglos.

#### 11.4.2 Umsetzung von **3a** mit Ethylaluminiumdichlorid

Zu einer auf -58 °C gekühlten Suspension von 1.19 g (1.33 mmol) des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** in etwa 50 ml Toluol wurden 1.33 ml (1.33 mmol) einer 1.0 M Lösung von Ethylaluminiumdichlorid in Hexan gespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, flüchtige Bestandteile im HV abkondensiert. Zurück bleibt ein gelber Feststoff. Versuche, das Produktgemisch durch Kristallisation aus Hexan zu trennen, blieben bislang erfolglos.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 95, 75, 54, 28 mit Hochfeldschulter bei 22 ppm im Verhältnis 2:2:1:1.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.3, 3.9, 6.1 (Me<sub>3</sub>Si), 18.0, 20.1, 22.3 (*o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 62.3 (breit), 66.1 (breit), 125.6 (Toluol), 128.5, 129.2, 132.0, 133.5 (*o*-, *m*- und *p*-C Duryl), 150.0 (klein, breit, *i*-C Duryl), sowie Signale mit Intensitäten kleiner als etwa 3 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.05, 0.16, 0.34 (Me<sub>3</sub>Si), 1.96, 2.01 (sehr breit, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.34 (Bereich von H-CB<sub>2</sub>), 3.40 (Bereich von H-CB<sub>2</sub>), 7 breite Signale zwischen 6.66 und 7.05 (Toluol und *p*-H Duryl), sowie Signale geringer Intensitäten.

### 11.4.3 Synthese des 1,3-Diborolans **21**

1.45 g (1.69 mmol) des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** werden in 20 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, auf -60 °C abgekühlt, mit 0.24 g (1.69 mmol) Methyljodid versetzt und die Lösung 15 h bei RT gerührt. Die anfangs rote Lösung färbt sich gelb. Überschüssiges LM wird im HV abkondensiert, zurück bleibt ein gelber Feststoff, der in Pentan aufgenommen wird. Nichtlösliche Bestandteile werden über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat vom LM befreit.

Der gelbe Feststoff wird in siedendem Hexan aufgenommen. Nach etwa 24 h bei RT fallen aus der Lösung farblose Kristalle aus.

Das NMR-Spektrum des 1. Kristallisats zeigt ein Produktgemisch, daß zu etwa 60 % das Aminocarboran **1b** enthält. Nach etwa 4 d bei -35 °C im Gefrierschrank fallen weitere Kristalle aus. Neben einem gelb-fluoreszierenden Feststoff und kleineren farblosen Kristallen waren in dem Gemisch auch farblose Kristalle mit einer Kantenlänge von etwa 1.5 mm enthalten. Fünf dieser Kristalle wurden mit einer Pinzette im Argon-Gegenstrom in einen Stickstoffkolben überführt, mit wenig CDCl<sub>3</sub> gewaschen und im HV von überschüssigem LM befreit (dies stellt sicher, daß in die Kristalle eingeschlossenes Hexan entfernt wird). Die Kristalle wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des Rohprodukts:

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta$  = 88, 50 (2:1), sowie Signale geringer Intensität bei etwa 30 ppm (Aminocarboran **1b**) und 1 ppm (etwa 4 %).

<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des kristallisierten 1,3-Diborolans **21**:

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = ?, ? (2:1).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.8 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>-CB<sub>2</sub>), 3.3, 5.5, 6.6 (je q, je 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.5, 19.5, 19.66, 19.73, 19.9, 20.1, 23.0, 25.2 (je q, je 1 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-CB<sub>2</sub>), 39.0 (t, 1 C, CH<sub>2</sub>-Gerüst), 48.4, 61.4 (je s, je breit, je 1 C, CB<sub>2</sub> und CCB), 129.7, 130.56 (je d, je 1 C, *p*-C Duryl), 130.59, 131.3, 132.7, 132.9, 133.0, 133.3, 133.6 (je s, je 1 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 146.5, 146.9 (je s, je breit, *i*-C Duryl), sowie Signale geringer

Intensität bei -0.2, 1.1, 1.5, 2.7, 6.1, 7.5, 14.0 (LM Hexan), 25.5 (LM Hexan).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.13 s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>-CB<sub>2</sub>), 0.17, 0.18, 0.34 (je s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C-CB<sub>2</sub>), 1.91, 2.08, 2.19, 2.21, 2.23 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.49 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 20.2 Hz, CH<sub>2</sub>-Gerüst), 2.75 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 20.2 Hz, CH<sub>2</sub>-Gerüst), 5.4 (s, breit, 1 H, B-H), 6.89, 6.93 (je s, je 1 H, *p*-H Duryl), sowie Signale geringer Intensität bei -0.30, 0.00, 0.12 (LM Hexan), 0.93 (LM Hexan).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -50 °C):  $\delta$  = 0.9 (q, sehr breit, 3 C, SiMe<sub>3</sub>-CB<sub>2</sub>), 2.2, 4.5, 5.6 (je q, je 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 17.7, 19.0, 19.2, 19.22, 19.4, 22.0, 22.4, 24.4 (je q, je 1 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-CB<sub>2</sub>), 38.2 (t, <sup>1</sup>J = 113.6 Hz, 1 C, CH<sub>2</sub>-Gerüst), 47.2, 60.3 (je s, je breit, je 1 C, CB<sub>2</sub> und CCB), 127.7, 128.9 (je d, je 1 C, *p*-C Duryl), 129.8, 130.1, 130.6, 131.9, 132.2, 132.6, 132.8 (je s, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 145.4, 145.8 (je s, je breit, *i*-C Duryl), sowie Signale geringer Intensität 0.38, 1.5, 4.0, 5.2, 6.6, 13.7, 19.7, 21.8, 24.8 (LM Hexan), 31.0, 33.4 (LM Hexan).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -50 °C):  $\delta$  = -0.15 (s, breit, 9 H, SiMe<sub>3</sub>-CB<sub>2</sub>), 0.14, 0.16, 0.32 (je s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C-CB<sub>2</sub>), 1.89, 2.08, 2.17, 2.20, 2.21, 2.22, 2.25 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.46 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 20.5 Hz, CH<sub>2</sub>-Gerüst), 2.75 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 20.5 Hz, CH<sub>2</sub>-Gerüst), 5.32 (s, breit, 1 H, B-H), 6.92, 6.99 (je s, je 1 H, *p*-H Duryl), sowie Signale geringer Intensität bei 0.41, 0.92 (LM Hexan), 8.45, 8.61.

Zu einer NMR-Probe von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol** in THF-d<sub>8</sub> wurden bei -78 °C 3 Äquivalente Methyljodid gegeben. Die Suspension wurde bei -40 und 0 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, <sup>11</sup>B-entkoppelt, THF-d<sub>8</sub>, 0 °C):  $\delta$  = 1.5, 3.1, 5.36, 5.41 (je q, je 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 17.4, 18.2, 18.4, 18.6, 18.8, 18.9, 19.2, 19.8, 20.1, 21.4, 22.8 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 42.9 (s, 1 C, H<sub>3</sub>C-CB<sub>2</sub>), 124.2, 124.4 (je d, je 1 C, *p*-C Duryl), 128.1, 128.3, 128.6, 129.0, 129.2, 129.8, 130.3, 130.5, 130.9, 131.9, (je s, je 1 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 135.3

(s, breit, 1 C, *i*-C Duryl), 125.8 (d, 1 C, Toluol), 127.1, 127.8 (je d, je 2 C, Toluol), 136.5 (s, 1 C, Toluol), 153.5 (s, 1 C, *i*-C Duryl), 157.6 (s, 1 C, *i*-C Duryl), sowie weitere Signale sehr geringer Intensität.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta$  = 89, 66, 56 (1:1:1).

Aus der Ähnlichkeit dieser NMR-Daten zu denen des Methoxy-Monoanions **25b** kann geschlossen werden, daß bei der Umsetzung von **3b** mit Methyljodid trotz des Überschusses unter diesen Bedingungen die monoanionische Verbindung ergibt.

#### 11.4.4 Reaktion von **3a** mit Cyclopentadien

3.05 g (3.56 mmol) des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** werden in 80 ml Diethylether gelöst, auf -100 °C gekühlt und mit 0.46 g (3.48 mmol) frisch destilliertem CpH versetzt. Bei etwa -80 °C ändert sich die Färbung der Lösung von dunkelrot nach gelb fluoreszierend. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und weitere 14 h gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im HV abkondensiert, der voluminöse Feststoff in Toluol suspendiert und KCp über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt. Das LM wird im HV entfernt. Ausbeute: 2.02 g gelber Feststoff (90 % d. Th.).

NMR-Spektren des Produktgemischs:

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , -40 °C):  $\delta$  = 1.0, 1.8, 2.5, 3.1, 3.7, 4.0, 4.2, 5.1 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 19.2, 19.5, 19.9, 20.0, 20.2, 21.5, 21.7, 21.8, 22.6, 22.9 (*o*- und *m*- $\text{CH}_3$ , sowie  $\text{CH}_3$ -Gruppe von Toluol), 57.5, 60.3, 66 (Signale im Bereich von Gerüst-C-Atomen der 1,2,4-Triboracyclopentane), 125.2, 126.4 (Toluol), 128.2, 128.4, 129.0, 129.6, 130.4, 132.6, 132.7, 132.9, 133.1 (Signale im Bereich von *o*-, *m*- und *p*-C-Atomen von Durylgruppen), 137.9 (Toluol), 149.0, 152.0 (Signale im Bereich für *i*-C-Atome), sowie weitere Signale geringer Intensität;

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , -40 °C):  $\delta$  = -0.42, -0.37, -0.21, -0.13, -0.07, 0.05, 0.07, 0.15, 0.19 (je s, Signale im Bereich von  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen), 1.79, 1.93, 1.97, 2.00, 2.15, 2.19 (je s, Signale im Bereich von *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ -Gruppen), 2.75, 3.00, 3.08, 3.20 (je s, breit, Signale im Bereich für



HCB<sub>2</sub>), 6.81, 6.88, 7.20, 7.22 (je s, Signale im Bereich von *p*-H), 7.32-7.85 (m, Toluol).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 98, 86, 74, 55, 30, 2, Verhältnis etwa 4:4:4:2:2:1.

#### 11.4.5 Darstellung und Titration etherischer HCl-Lösungen

250 ml des zuvor über Natrium/Kalium-Legierung getrockneten und dann entgasten Diethylether werden in einem 500 ml Stickstoffkolben auf 0 °C gekühlt und ca. 1 h Chlorwasserstoff (Trocknung mit konz. Schwefelsäure in einer Waschflasche) eingeleitet. Die Schliffe des Kolbens werden mit „Para-Film“ verschlossen und die Lösung wird bei -30 °C aufbewahrt.

Bei 0 °C werden 5 ml etherische HCl-Lösung aus dem Kolben entnommen und mit 50 ml Aqua dest. ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 0.5 M NaOH-Lösung (Merck Titrisol) gegen Methylrot<sup>[52]</sup> als Indikator titriert.

#### 11.4.6 Synthese der 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4-triboracyclopentane *cis*- und *trans*-5a

15.60 g (18.22 mmol) des Dianions **3a-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** werden bei RT in 250 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und bei -62 °C innerhalb von 20 min. mit 64.5 ml einer 0.565 M etherischen HCl-Lösung versetzt. Die Protonierungen der Dianionen **3a,b** können auch mit konzentrierter etherischer HCl-Lösung durchgeführt werden (die besten Erfahrungen wurden mit etwa 6 molarer HCl-Lösung gemacht, die Konzentration von bei 0 °C gesättigter etherischer Chlorwasserstoff-Lösung beträgt etwa 8 mol/L). Die Farbe des Reaktionsgemischs ändert sich von dunkelrot nach intensiv gelb fluoreszierend (auch wenn sich noch etherische HCl-Lösung im Tropftrichter befindet wird das Zutropfen bei Erreichen der Gelbfärbung beendet!), und ein farbloser Feststoff fällt aus dem viskosen Gemisch aus. Sobald die Reaktionslösung RT erreicht hat, wird der Ether im HV abkondensiert, der Rückstand in Pentan aufgenommen und Kaliumchlorid über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt. Dann wird solange nachgewaschen, bis das Pentan farblos aus dem Frittenboden tropft. Nach dem Abkondensieren des LM bleibt ein gelb-fluoreszierender Feststoff zurück. Ausbeute: 11.51 g Feststoff (100 % d. Th.).

NMR-Daten des Isomerengemischs von **cis**- und **trans-3a** im Verhältnis 1:1.

- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.7 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 4.5 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 5.9 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.7 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.8, 21.9 (je q, insges. 8 C, o- und m-CH<sub>3</sub>), 60.1 (d, breit, J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 99.7 Hz), 2 C, CB<sub>2</sub>), 65.6 (d, breit, J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 106.2 Hz), 2 C, CB<sub>2</sub>), 130.3, 130.4, 131.7, 131.8, 132.7, 132.8 (insges. 20 C, o-, m- und p-C), 149.0 (s, breit, i-C-Duryl), 149.7 (s, breit, i-C-Duryl).
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = -0.30 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>),  $\delta$  = 0.30 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.37 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.50 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.05, 2.18, 2.21 (s, breit, insges. 48 H, o- und m-CH<sub>3</sub>), 3.13 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 3.31 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.86 (s, 2 H, p-H), 6.86 (s, 2 H, p-H).
- <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 92, 60 (2:1), sowie eine Hochfeldschulter geringer Intensität bei 30 ppm.

Durch Kristallisation des Isomerengemischs **cis**-und **trans-3a** aus reichlich Pentan bei -30 °C erhält man innerhalb von 2 d grün-gelb fluoreszierende Kristalle. Die überstehende Lösung wird mit einer Vollpipette von den Kristallen abgetrennt, zurück bleibt **cis-3a**.

NMR-Daten des **cis-3a**:

- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 4.5 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 6.7 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.1 (d, breit, J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 99.7 Hz), 2 C, CB<sub>2</sub>), 130.4 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 153.0 Hz, 2 C, p-C), 131.8, 132.8 (insges. 8 C, o- und m-C), 149.0 (s, breit, i-C-Duryl).
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.30 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.50 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.05, 2.21 (insges. 24 H, o- und m-CH<sub>3</sub>), 3.13 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.89 (s, 2 H, p-H).
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -50 °C):  $\delta$  = 4.3 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 6.3 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5, 19.8, 21.3, 22.0 (je q, je 2 C, o- und m-CH<sub>3</sub>), 59.3 (d,

breit, 2 C, HCB<sub>2</sub>), 129.9 (d, 2 C, *p*-C), 132.1, 132.2, 132.8 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 148.6 (s, breit, *i*-C-Duryl).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -50 °C): δ = 0.26 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.45 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.87, 2.26 (insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.90 (s, 2 H, *p*-H).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C): δ = 4.3 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 6.5 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5, 19.8, 21.3, 22.0 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.1 (d, breit, J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 100.6 Hz), 2 C, HCB<sub>2</sub>), 129.9 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 154.7 Hz, 2 C, *p*-C), 131.4, 132.1, 132.6 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 148.6 (s, breit, *i*-C-Duryl), sowie Signale von **trans-3a** in geringer Intensität (etwa 2 %).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C): δ = 0.26 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.45 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.87, 2.26 (insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.90 (s, 2 H, *p*-H), sowie Signale von **trans-3a** in geringer Intensität (etwa 2 %).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 0 °C): δ = 4.2 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 6.4 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.6, 21.2, 21.7 (je q, sehr breit, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 59.5 (d, breit, 2 C, HCB<sub>2</sub>), 130.0 (d, 2 C, *p*-C), 131.4 (sehr breit), 132.8 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 148.6 (s, breit, *i*-C-Duryl), sowie Signale von **trans-3a** in geringer Intensität (etwa 2 %).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 0 °C): δ = 0.26 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.45 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.87, 2.26 (insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.90 (s, 2 H, *p*-H), sowie Signale von **trans-3a** in geringer Intensität (etwa 2 %).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C): δ = 4.2 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 6.6 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.4 (scharf), 21.3, (je q, sehr breit, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 59.7 (d, breit, 2 C, HCB<sub>2</sub>), 130.0 (d, 2 C, *p*-C), 131.5 (sehr breit), 132.5 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 148.5 (s, breit, *i*-C-Duryl), sowie Signale von **trans-3a** in geringer Intensität (etwa 2 %).

- <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 0.26 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.45 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.87, 2.26 (insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.90 (s, 2 H, *p*-H), sowie Signale von **trans-3a** in geringer Intensität (etwa 2 %).
- <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 92 ( $\nu_{1/2}$  = 2800 Hz), 60 ( $\nu_{1/2}$  = 2500 Hz) (Verhältnis 2:1).

Die NMR-Daten von **trans-3a** ergeben sich nach Abzug der NMR-Daten von **cis-3a** aus den Spektren eines Isomerengemischs von **cis-** und **trans-3a**, sowie aus nachfolgenden Kristallisationsansätzen, aus denen **cis-3a** viermal durch Kristallisation abgetrennt wurde (siehe hierzu die NMR-Spektren auf den Seiten 46 und 47, Abbildung 17 - Abbildung 20). Bisher gelang es nicht, NMR-spektroskopisch reines **trans-3a** durch fraktionierte Kristallisation zu erhalten.

NMR-Daten von **trans-3a**:

- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.7 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 5.9 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.8, 21.9 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 65.6 (d, breit,  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 106.2$  Hz), 2 C, CB<sub>2</sub>), 130.3, 131.7, 132.7 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.7 (s, breit, *i*-C-Duryl).
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = -0.30 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.37 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.18 (s, breit, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.31 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.86 (s, 2 H, *p*-H).
- <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 92, 60 (2:1).

#### 11.4.7 Umsetzung von 3b mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran

Zu einer NMR-Probe von **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** in Diethylether wurde bei -76 °C 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran im Überschuß gegeben. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt Signale bei 42, 27 (überschüssiges 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran), 6, -5 und -26 ppm. Auf eine weitere präparative Umsetzung wurde aufgrund des uneinheitlichen Reaktionsgemischs verzichtet.

#### 11.4.8 Umsetzung von **3b** mit Trimethylchlorstannan

Eine NMR-Probe von **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** in Diethylether wurde bei -78 °C mit Trimethylchlorstannan (als Feststoff) versetzt.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta$  = 94, 83, 64, 54, 37, 31 und 19 ppm etwa im Verhältnis 4:1:1:2:1:2:1. Die Signale bei 94 und 54 ppm stammen vom 1,2,4-Triboracyclopentan **5b**, das auf anderem Weg zugänglich ist, die Signale bei 83, 64 und 37 ppm ähneln dem Monoanion **25b**, das ebenfalls auf einem anderen Weg zugänglich ist. Chemische Verschiebungen von 31 und 19 ppm im Verhältnis 2:1 sind charakteristisch für das Methoxycarboran **1c**, das durch Reoxidation entstanden sein dürfte.

Bei einer weiteren Reaktion des Dianions **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** mit Trimethylchlorstannan im Überschuß treten nur noch <sup>11</sup>B-NMR-Signale des Triboracyclopentans **5b** und des Methoxycarborans **1c** im Verhältnis 2:1 auf. Auf Umsetzungen im präparativen Maßstab wurde verzichtet, da sich **1c** durch Kristallisation aus Reaktionsgemischen schwer abtrennen läßt.

#### 11.4.9 Umsetzungen von **3b** mit 2 Äquivalenten Cyclopentadien

1.07 g des Dianions **3b-2K<sup>+</sup>·2Et<sub>2</sub>O** (1.47 mmol) werden mit 0.3 g (4.54 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien bei -58 °C versetzt (die Zugabe erfolgt durch eine Septumkappe mit Hilfe einer mit Argon gespülten Einwegspritze). Kurz nach der Zugabe färbt sich die anfangs dunkelrote Lösung gelb. Das Gemisch wurde weitere 16 h bei RT gerührt, Diethylether im HV abkondensiert und der Rückstand in Pentan digeriert. KCp wird über eine D4 Umkehrfritte abgetrennt, das LM abkondensiert. Ausbeute: 0.77 g gelb viskoser Feststoff.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 2.8 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.3 (breit), 20.4 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 53.2 (d, breit,  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 98.0$  Hz), 2 C, CB<sub>2</sub>), 54.8 (q, 1 C, OMe), 130.3, 131.3, 133.0 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.6 (s, breit, 2 C, *i*-C-Duryl), sowie Signale von Dicyclopentadien bei 34.8, 41.3, 45.3, 46.3, 50.5 und weitere Signale geringer Intensität bei 0.0, 1.1, 136.1 ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.09 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.90-2.18 (Dicyclopentadien und *o*- und *m*- $\text{CH}_3$  Duryl), 2.85 (s, breit, 2 H,  $\text{H-CB}_2$ ), 6.85 (s, 2 H, *p*-H Duryl), sowie weitere Signale geringer Intensität.

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 96, 53 (2:1), sowie 2 und 31 ppm (zusammen etwa 10 %)

#### 11.4.10 Synthese des Monoanions **25b**

0.89 g (1.16 mmol) des Dianions **3b-2K<sup>+</sup>2Et<sub>2</sub>O** wurden in etwa 50 ml Toluol (mit Feuchtigkeitsspuren) suspendiert. Der anfangs rotbraune Feststoff wurde zunächst zäh-viskos, nach 16 h Rühren trat Fällung eines gelb-braunen Feststoffs auf. Die überstehende Toluol-Lösung wurde abpipettiert und der hellgelbe Rückstand im HV getrocknet. Ausbeute 0.54 g hellgelber Feststoff (74 % d. Th. bezogen auf **3b-K<sup>+</sup>Toluol**).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , -60 °C):  $\delta$  = -0.32 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.03 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.12 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.61, 1.73, 1.76, 1.90, 1.93, 2.01, 2.06, 2.14, 2.24, 2.31 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 3.36 (q, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.58 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30, 6.40 (je s, je 1 H, *p*-H), sowie Signale von Toluol bei 7.09-7.21 ppm (das Integralverhältniss zeigt etwa 2 Toluol-Moleküle pro fünf Moleküle des Monoanions **25b** an).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , -20 °C):  $\delta$  = -0.31 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.04 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.11 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.60, 1.73, 1.76, 1.89, 1.92, 2.02, 2.06, 2.07, 2.10, 2.25, 2.30 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 3.37 (q, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.60 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30, 6.47 (je s, je 1 H, *p*-H), sowie Signale von Toluol bei 7.09-7.20 ppm (das Integralverhältniss zeigt etwa 2 Toluol-Moleküle pro fünf Moleküle des Monoanions **25b** an).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 27 °C):  $\delta$  = -0.29 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.05 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.11 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.62, 1.76, 1.90, 1.93, 2.03, 2.06, 2.26, 2.30 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 3.38 (q, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.58 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30, 6.46 (je s, je 1 H, *p*-H), sowie Signale von Toluol bei 7.09-7.20

ppm (das Integralverhältniss zeigt etwa 2 Toluol-Moleküle pro fünf Moleküle des Monoanions **25b** an).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C):  $\delta$  = 3.3 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 3.6 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 15.7 (q, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 18.7, 19.0, 19.69, 19.73, 20.4, 20.6, 20.7, 21.4 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 42.6 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 107.8 Hz, 1 C, H-CB<sub>2</sub>), 54.5 (q, 1 C, OCH<sub>3</sub>), 66.3 (t, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 125.9, 127.1 (je d, je *p*-C Duryl), 126.6 (s, sehr breit, CB<sub>2</sub>), 128.8, 129.5, 129.9, 130.7, 131.1, 131.4, 132.3, 132.6, (insges. 8 C, *o*-, und *m*-C), 157.2, 160.3 (je s, je breit, je 1 C, *i*-C Duryl), sowie Signale von Toluol bei 125.9, 128.8, 129.5 (das Signal der Methylgruppe ist nicht zu erkennen).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -60 °C):  $\delta$  = 3.3 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 3.7 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 15.8 (q, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 18.8, 19.3, 19.8, 20.0, 20.6, 20.8, 20.9, 21.5 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 42.5 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 107.8 Hz, 1 C, H-CB<sub>2</sub>), 54.6 (q, 1 C, OCH<sub>3</sub>), 66.5 (t, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 125.9, 126.0, 127.1 (je d, je *p*-C Duryl), 126.6 (s, sehr breit, CB<sub>2</sub>), 128.9, 130.8, 131.2, 131.3, 132.3, 133.9, (insges. 8 C, *o*-, und *m*-C), 157.2, 160.3 (je s, je breit, je 1 C, *i*-C Duryl), sowie Signale von Toluol bei 125.9, 128.8, 129.5, 138.3 (das Signal der Methylgruppe ist nicht zu erkennen).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 3.2 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 3.5 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 15.5 (q, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 18.6, 18.9, 19.4, 19.6, 20.1, 20.3, 20.4, 21.3 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 43.0 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 107.8 Hz, 1 C, H-CB<sub>2</sub>), 54.4 (q, 1 C, OCH<sub>3</sub>), 66.1 (t, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 127.1 (je d, je *p*-C Duryl), 129.4, 129.9, 130.7, 131.2, 131.4, 132.5, 132.6 (insges. 8 C, *o*-, und *m*-C), 157.2, 160.3 (je s, je breit, je 1 C, *i*-C Duryl), sowie Signale von Toluol bei 125.8, 128.7, 129.4, 129.7 (das Signal der Methylgruppe ist nicht zu erkennen).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 81, 62, 45 (Verhältnis 1:1:1), sowie ein Signal einer Verunreinigung bei 2 ppm.

2 g des Dianions **3b-2K<sup>+</sup>2Et<sub>2</sub>O** wurden in 50 ml Et<sub>2</sub>O suspendiert, auf -64 °C abgekühlt und mit feuchtem THF versetzt. Sofort setzte eine heftige Reaktion ein.

Über eine D4-Umkehrfritte wurden ausgefallene Salze abgetrennt, nach Abkondensieren des LM blieben 1.78 g farbloser Feststoff zurück. Die NMR-Daten entsprechen denen des Produkts der Umsetzung des Dianions mit feuchtem Toluol.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -50 °C):  $\delta$  = -0.30 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.05 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.63, 1.74, 1.79, 1.80, 1.92, 1.95, 2.03, 2.08, 2.26 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.61 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.31, 6.41 (je s, je 1 H, *p*-H);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -50 °C):  $\delta$  = 3.2 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 3.6 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.6, 19.1, 19.7, 19.8, 20.5, 20.7, 20.8, 21.4 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 42.5 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 109.2 Hz, 1 C, H-CB<sub>2</sub>), 54.5 (q, 1 C, OCH<sub>3</sub>), 125.8, 127.0 (je d, je *p*-C Duryl), 126.6 (s, sehr breit, CB<sub>2</sub>), 128.9, 129.45, 129.48, 129.8, 130.7, 131.1, 131.2, 132.3, 132.5, 132.8 (insges. 8 C, *o*-, und *m*-C), 157.1, 160.2 (je s, je breit, je 1 C, *i*-C Duryl);

#### 11.4.11 Synthese des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans **5b**

10.98 g (14.33 mmol) **3b-2K<sup>+</sup>2Et<sub>2</sub>O** werden in einem Stickstoffkolben in 400 ml Et<sub>2</sub>O bei RT gelöst, auf den ein dreimal ausgeheizter 50 ml Tropftrichter aufgesetzt wird. Dann wird die Lösung im Argonstrom auf -100 °C gekühlt (PE 40-60 und flüssiger Stickstoff). Innerhalb von 30 min. werden 25.0 ml (28.67 mmol) einer 0.565 molaren etherischen HCl-Lösung bei Kältebad-Temperaturen zwischen -100 und -115 °C unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt, überschüssiges LM im HV abkondensiert, der gelbe Rückstand in Pentan aufgenommen und Salze über eine D4-Umkehrfritte mit großem Frittenboden (Ø 5 cm) abgetrennt. Das KCl wird solange mit Pentan gewaschen, bis das Filtrat ohne Färbung aus dem Frittenboden läuft (siehe auch Arbeitsvorschrift zur Synthese des Dianions **3a** auf Seite 145).

Unbedingt Beachten: Das Zutropfen der etherischen-HCl-Lösung wird beendet, sobald das Reaktionsgemisch eine nur noch leicht rote Färbung aufweist, auch wenn sich noch etherische HCl im Tropftrichter befindet. Beim Erwärmen auf RT reagiert überschüssiges **3b** ab, die Rotfärbung verschwindet. Wird zuviel etherische HCl zutropft, können Folgereaktionen durch Abkondensieren des Überschusses an HCl bei etwa -20 °C Kältebadtemperatur im HV verhindert werden.



Reoxidation zum Methoxycarboran **1b** lässt sich bei der Protonierung in Diethylether am besten vermeiden, wenn das Produkt **3b** nicht isoliert wird, sondern das Reaktionsgemisch von **1b** mit Natrium/Kalium-Legierung in Ether mit Hilfe einer 50 ml Vollpipette in einen zweiten Stickstoffkolben mit NS 14.5 Normag-Schliff umpipettiert wird. Bei der Berechnung der benötigten Menge etherischer HCl-Lösung wird von 100 % Ausbeute ausgegangen, die Zugabe aber sofort beendet, wenn die Rotfärbung der Lösung verschwindet.

Die NMR-Daten entsprechen denen der Umsetzung von **3b** mit etherischer HCl-Lösung in THF.

Umsetzung von **3b-2K<sup>+</sup>2Et<sub>2</sub>O** mit Chlorwasserstoff in THF:

16.92 g (23.4 mmol) **3b-2K<sup>+</sup>2THF** werden in 400 ml THF bei RT in einem Stickstoffkolben gelöst, auf den ein dreimal ausgeheizter 50 ml Tropftrichter aufgesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird auf -100 °C gekühlt und innerhalb von 30 min. werden 37.0 ml (46.8 mmol) einer etherischen HCl-Lösung bei Kältebad-Temperaturen zwischen -90 – -100 °C unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach dem Erwärmen des viskosen Reaktionsgemischs wird auf RT erwärmt, überschüssiges LM im HV abkondensiert, der gelbe Rückstand in Pentan aufgenommen und Salze über eine D4-Umkehrfritte mit großem Frittenboden abgetrennt. Das KCl wird solange mit Pentan gewaschen, bis das Filtrat mit einer leichten Grünfärbung aus dem Frittenboden läuft. Nach dem Entfernen des Pentans bleibt ein gelber Feststoff zurück. Ausbeute: 92 % d. Th, Schmelzpunkt 138 °C (unter Isomerisierung)

Unbedingt Beachten: Das Zutropfen der etherischen-HCl-Lösung wird beendet, sobald das Reaktionsgemisch eine nur noch leicht gelb-rote Färbung hat, auch wenn sich noch etherische HCl im Tropftrichter befindet. Beim Erwärmen auf RT reagiert überschüssiges **3b** ab, die Rotfärbung verschwindet. Wurde zuviel etherische HCl zugetropft, können Folgereaktionen durch Abkondensieren des Überschusses an HCl bei etwa -20 °C Kältebadtemperatur im HV verhindert werden.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 53 ( $\nu_{1/2}$  = 1867 Hz), 94 ( $\nu_{1/2}$  = 3140 Hz), Verhältnis 1:2.

- <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 0.33 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.92 (breit), 2.25, 2.29 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 4.03 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.95 (s, 2 H, *p*-H), sowie weitere Signale geringer Intensität vom LM Pentan.
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.28 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.88, 2.19, 2.23 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 3.98 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.87 (s, 2 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 3.0 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.1, 19.6 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), etwa 50 (sehr breit, 2 C, HCB<sub>2</sub>), 55.2 (q, 1 C, OCH<sub>3</sub>), 129.3 (d, 2 C, *p*-C), 132.4, 132.8 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 149.6 (s, breit, 2 C, *i*-C), sowie ein Signal von Schliff Fett bei 0 ppm, Signale bei 14.3, 20.5 und 34.1 von Pentan und weitere Signale geringer Intensität.
- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.22 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.0, 19.5, 21.3 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 49.8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 98.0 Hz, 2 C, breit, HCB<sub>2</sub>), 55.0 (q, 1 C, OCH<sub>3</sub>), 129.5, 129.8, 132.6, 132.9 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.6 (s, breit, 2 C, *i*-C);

## 11.5 Reaktionen der 1,2,4-Triboracyclopentane 5a,b

### 11.5.1 Umsetzung eines Isomerengemischs von *cis*- und *trans*-5a mit Bortrichlorid

1.04 g (1.65 mmol) eines Gemischs aus 60 % **cis-5a** und 40 % **trans-5a** werden in 50 ml Pentan gelöst, auf -60 °C abgekühlt und innerhalb 1h mit 5 ml BCl<sub>3</sub> versetzt. Nach etwa 15 min. Rühren bei dieser Temperatur setzt Trübung der fluoreszierenden Lösung ein. Nach Erwärmen auf RT (Dauer 45 min.) wird überschüssiges Pentan und BCl<sub>3</sub> im HV abkondensiert. Der Rückstand wird in Pentan digeriert und unlösliche Bestandteile über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt.

Ausbeute: 0.8 g gelber Feststoff.

Die NMR-Spektren zeigen Signale für ein Gemisch von zwei Substanzen im Integralverhältnis von etwa 3:2. Die Signale des einen Produkts haben die gleichen chemischen Verschiebungen wie **trans-5a**. **cis-5a** wurde dagegen vollständig

zum 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentan **5c** umgesetzt, das auf einem anderen Weg erhalten wurde (siehe ab Seite 165).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): **trans-5a**:  $\delta$  = 3.7 (6 C, SiMe<sub>3</sub>), 5.9 (6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.8, 22.0 (insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 65.7 (breit, 2 C, CB<sub>2</sub>), 131.1, 133.0, 133.7 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.7 (s, breit, *i*-C-Duryl); **5c**:  $\delta$  = 2.9 (6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.1, 21.4 (insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.6 (breit, 2 C, CB<sub>2</sub>), 129.5, 130.2, 132.5 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.7 (breit, *i*-C-Duryl).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): **trans-5a**:  $\delta$  = 0.06 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.45 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.24 (s, sehr breit, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.38 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.91 (s, 2 H, *p*-H); **5c**:  $\delta$  = 0.23 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.49, 2.38 (je s, sehr breit, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.38 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 6.91 (s, 2 H, *p*-H);

#### 11.5.2 Umsetzung eines Isomerengemischs aus *cis*- und *trans*-5a mit Methanol in Gegenwart etherischer HCl

Eine Lösung von 0.94 g (1.49 mmol) eines Isomerengemischs aus *cis*- und *trans*-5a (Verhältnis 1:1) in 40 ml Diethylether wird mit 5 ml Methanol versetzt und nach Abkühlen auf -60 °C tropfenweise mit 5 ml etherischer HCl-Lösung. Das Reaktionsgemisch wird weitere 45 min. bei der tiefen Temperatur gerührt, dann 1.5 h bei RT. Die Lösung wird trüb aber die Fluoreszenz bleibt erhalten. Nach dem Entfernen des LM im HV und Digerieren des Rückstands in Pentan werden die unlöslichen Salze über eine D4-Umkehrfritte von der gelben Lösung abgetrennt. Das Pentan wird im HV abkondensiert, zurück bleiben 0.90 g eines klebrigen Feststoffs.

Die NMR-Spektren zeigen Signale, die auf ein Produktgemisch von zwei Substanzen hindeuten. Die Signale des einen Produkts entsprechen den chemischen Verschiebungen von **trans-5a**, Signale von **cis-5a** sind dagegen nicht mehr zu erkennen. Die NMR-Daten der zweiten Verbindung entsprechen denen des gewünschten 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans **cis-5b** (siehe auch Seite 147).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): **trans-5a**:  $\delta$  = 3.2 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 5.9 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.4, 22.1 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 65.8 (breit,

$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 98 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{CB}_2$ ), 131.2(d, 2 C, *p*-H), 133.1, 133.8 (s, insges. 8 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.8 (s, breit, *i*-C-Duryl);

**5b**:  $\delta = 2.7$  (q, 6 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 19.1 (breit), 21.3 (insges. 8 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 49.8 (breit,  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 98 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{CB}_2$ ), 129.8(d, 2 C, *p*-H), 132.9, 134.4 (je s, insges. 8 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.6 (s, breit, *i*-C-Duryl); sowie Signale geringer Intensität bei 1.8, 20.5 (breit), 51.4, 54.8, 121.1, 130.0 und 131.7 ppm.

### 11.5.3 Thermische Isomerisierung von 5b zum H-verbrückten

#### Diboriran 30b

0.38 g (0.76 mmol) des Methoxytriboracyclopentans **5b** werden in einem Stickstoffkolben 5 min. auf 150 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der gelb-fluoreszierende Feststoff schmilzt bei 138 °C und verliert dabei seine Fluoreszenz. Nach dem Abkühlen bleibt ein oranger Feststoff zurück.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 29, 52$  (Integralverhältnis 2:1).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.8, 1.3$  (je q, je 3 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 19.1, 19.4, 19.8, 19.9 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 23.5 (sehr breit,  $^1J = 108.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H-CB}_2$ ), 54.8 (q, 1 C,  $\text{OCH}_3$ ), 131.1 (1 C, d, *p*-H Duryl), 131.7 (1 C, d, *p*-H Duryl ???), 132.4, 133.0, 133.3, 133.5, 133.6, 136.4 (je 1 C, je s, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 141.6 (s, breit, *i*-C Duryl).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.22, 0.26$  (je s, je 9 H, je  $\text{SiMe}_3$ ), 2.20, 2.28, 2.30, 2.36 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 3.65 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.01, 7.08 (je s, je 1 H, *p*-H), 7.73 (s, breit, 1 H,  $\text{HB}_2$ ).

### 11.5.4 Reaktion des 4-Methoxy-1,2,4-triboracyclopentans 5b mit Methyllithium

Eine NMR-Probe des Triboracyclopentans **5b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt. Die daraufhin einsetzende Gasentwicklung könnte auf Bildung von Ethan zurückzuführen sein.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 96$  und 53 (Verhältnis 2:1, Signale von **5b**), 15, -3 und -19.

### 11.5.5 Darstellung des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c**

7.03 g (14.00 mmol) des Methoxytriboracyclopentans **5b** werden in 250 ml Pentan gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Mit einer Einwegspritze werden innerhalb von etwa 30 sec. 10 g (85.35 mmol) Bortrichlorid zugegeben und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiteren 5 h bei 0 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im HV abkondensiert, zurück bleibt ein intensiv gelb fluoreszierender Feststoff, der bis zur Verwendung bei -30 °C aufbewahrt wird.

Das Triboracyclopentan **5c** kann bei -30 °C aus Pentan kristallisiert werden, die überstehende Lösung wird umpipettiert, oder der Feststoff mit Hilfe einer D4-Umkehrfritte abgetrennt und im HV vom LM befreit.

**5c:** Gelb-fluoreszierender Feststoff, Schmelzbereich 130-134 °C (teilweise Isomerisierung und Zersetzung), Ausbeute: 72 %.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 74 ( $\nu_{1/2}$  = 1867 Hz), 94 ( $\nu_{1/2}$  = 1697 Hz), Verhältnis 1:2.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.22 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.79 (breit), 2.18 (breit), 2.22, 2.33 (breit), (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.89 (s, 2 H, *p*-H);

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.0 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.2, 19.8, 21.5 (breit, je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 102.2 Hz, 2 C, CB<sub>2</sub>) 129.7 (d, 2 C, *p*-C), 130.3, 133.0 (breit), (je s, insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 148.4 (s, 2 C, *i*-C);

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 0.70 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.22 (breit), 2.53 (breit), 2.59 (breit), (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.89 (s, 2 H, *p*-H);

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 2.8 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.9, 19.1, 19.3, 19.6, 21.3 (breit, je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.6 (d, 2 C, CB<sub>2</sub>) 129.5, 130.1 (d, 2 C, *p*-C), 132.7, 133.1 (breit), (je s, insges. 8 C, *o*- und *m*-C), 148.2 (s, 2 C, *i*-C);

- <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 0 °C):  $\delta$  = 0.22 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.78, 2.10, 2.15, 2.16 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.83 (s, 2 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 0 °C):  $\delta$  = 2.7 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.8, 19.3, 19.5, 21.3 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.4 (d, 2 C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 102.2 Hz), 129.7 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 148.3 Hz, 2 C, *p*-C), 129.4, 129.5, 132.6, 133.0 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 148.0 (s, 2 C, *i*-C);
- <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30 °C):  $\delta$  = 0.21 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.77, 2.09, 2.14, 2.16 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.83 (s, 2 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30 °C):  $\delta$  = 2.8 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.0, 19.5, 20.0, 21.4 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.5 (d, 2 C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 102.2 Hz), 129.7 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 148.3 Hz, 2 C, *p*-C), 129.4, 129.5, 132.6, 133.0 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 148.0 (s, 2 C, *i*-C);
- <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 0.22 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.78, 2.10, 2.15, 2.16 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.83 (s, 2 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 2.8 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.0, 19.5, 19.7, 21.4 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.5 (d, 2 C, CB<sub>2</sub>), 129.2, 129.4, 129.6, 132.5, 132.8 (insges. 10 C, *o*- und *m*-C), 148.0 (s, 2 C, *i*-C);
- <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, <sup>11</sup>B-entkoppelt, CDCl<sub>3</sub>, -50 °C):  $\delta$  = 0.21 (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.76, 2.09, 2.14, 2.16 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.83 (s, 2 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, <sup>11</sup>B-entkoppelt, CDCl<sub>3</sub>, -50 °C):  $\delta$  = 3.3 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.4, 19.5, 19.9, 20.1, 21.7 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.8 (d, 2 C,

CB<sub>2</sub>), 129.7, 129.8, 129.87, 129.90, 133.0, 133.3 (insges. 10 C, *o*- und *m*-C), 148.3 (s, 2 C, *i*-C);

### 11.5.6 Thermische Isomerisierung von **5c** zum H-verbrückten

#### Diboriran **30c**

0.28 g (0.55 mmol) des Chlorotriboracyclopentans **5c** werden in einem Stickstoffkolben 5 min. auf 140 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der gelbe Feststoff schmilzt im Bereich zwischen 130-134 °C. Am oberen Kolbenrand schlägt sich ein farbloser Feststoff nieder, der aufgrund der geringen Substanzmenge nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Nach dem Abkühlen bleibt ein oranger Feststoff zurück.

<sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen ein Produktgemisch an, die intensivsten Signale wurden zugeordnet.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 29, 74 (Verhältnis etwa 2:1).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.7, 1.2, 1.6 (SiMe<sub>3</sub>), 19.0, 19.4, 19.7, 20.0 (*o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 9 Signale zwischen 130.0-136.4 (*o*-, *m*- und *p*-C-Duryl).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.06-0.56 (Signale im Bereich von SiMe<sub>3</sub>, davon drei intensiv), 2.04-2.28 (Signale im Bereich von *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>, vier davon intensiv), 6.90, 6.95, 6.97, 7.03 (je s, *p*-H), 7.73 (s, breit, HB<sub>2</sub>).

### 11.5.7 Versuche zur Umsetzung des 4-Chloro-1,2,4-triboracyclopentans **5c** mit Dimethylzink, Methyllithium, Tetramethylstannan und Trimethylaluminium

#### 1.) Umsetzung von **5c** mit Dimethylzink

3.0 g (5.9 mmol) der Chloroverbindung **5c** wurden in 60 ml Hexan gelöst und auf -60 °C gekühlt. Mit einer Einwegspritze wurden durch eine Septumkappe 2.6 ml (5.9 mmol) einer frisch hergestellten 11.04 % Dimethylzink-Lösung in Hexan innerhalb von 5 min. zugespritzt. Bei dieser Temperatur wurde weitere 4 h gerührt, nach 15 min. trat eine Trübung der Lösung auf. Die Schwebstoffe setzten sich nicht

ab, deshalb wurden ausgefallene Salze über eine gekühlte D4-Umkehrfritte abgetrennt (Frittenboden-Temperatur etwa -5 °C). Das LM wurde im HV abkondensiert.

Die  $^{11}\text{B}$ -  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen die für **5c** charakteristischen chemischen Verschiebungen.

2.5 g (4.9 mmol) der Chloroverbindung **5c** wurden in 60 ml Diethylether gelöst und auf -60 °C gekühlt. Mit einer Einwegspritze wurden durch eine Septumkappe 2.2 ml (4.9 mmol) der 11.04 % Dimethylzink-Lösung in Hexan zugespritzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde eine NMR-Probe entnommen.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan, 25 °C):  $\delta$  = 83, 54 (Verhältnis etwa 2:1)

Das Signal bei 54 ppm deutet auf die Bildung einer B-O-Bindung hin, die durch Etherspaltung entstanden sein könnte. Auf weitere Umsetzungen mit Dimethylzink wurde daher verzichtet.

## 2.) Umsetzung mit Trimethylaluminium

Eine NMR-Probe von **5c** in Toluol wurde mit einer Lösung von Trimethylaluminium in Heptan bei -60 °C versetzt. Unmittelbar nach kurzem Durchmischen der Lösungen wurde ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei RT vermessen.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Toluol, 25 °C):  $\delta$  = 96, 86 und 74 ppm (Verhältnis etwa 9:1:3),

Die beiden Signale bei 96 und 74 ppm können dem Edukt **5c** zugeordnet werden, das sehr scharfe Signal bei 86 ppm ( $\nu_{1/2}$  = 85 Hz) weist auf die Bildung von Trimethylboran hin und damit auf eine Reaktion unter Zerstörung des Gerüsts von **5c**. Nach 15 min. bei Raumtemperatur ist das Signal bei 74 ppm verschwunden, aber neben einem Signal bei 86 ppm von Trimethylboran erkennt man eine Hochfeldschulter bei 84 ppm, die auf Bildung des 4-Methyl-triboracyclopentans **5d** zurückzuführen sein könnte.

Da die Umsetzung von **5c** mit Trimethylaluminium offensichtlich zum Abbau des Gerüsts des Fünfrings von **5c** führt, wurde auf eine präparative Durchführung der Reaktion verzichtet.



### 3.) Umsetzung mit Tetramethylzinn

**5c** wurde bei RT mit Tetramethylzinn in Toluol versetzt. Nach 30 min. Rühren bei RT sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur die Signale des Edukts bei 95 und 74 ppm zu sehen. Nach einer Woche bei RT zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale bei 93 und 73 ppm, die auf nicht umgesetztes **5c** zurückzuführen sind, zusätzlich sind Signale bei 19 ppm, ein Dublett bei 10 ppm ( $J = 85 \text{ Hz}$ ) und ein scharfes, aber wenig intensives Signal bei 26 ppm zu erkennen.

### 3.) Umsetzung von **5c** mit Methyllithium

0.62 g (1.2 mmol) der Chloroverbindung wurden in 30 ml Diethylether gelöst und auf  $-100^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei  $-95^\circ\text{C}$  wurden durch eine Septum-Kappe innerhalb von 2 min. 9 ml einer 1.6 Molaren Methyllithiumlösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  zugespritzt. Bei  $0^\circ\text{C}$  trat Fällung von Salzen auf, daher wurde weitere 45 min. bei dieser Temperatur gerührt. Nach 5 min. Erwärmen des Reaktionsgemischs auf RT wurde das LM im HV abkondensiert und der zurückgebliebene Feststoff in Pentan suspendiert. Ausgefallene Salze wurden über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt.

Da die Umsetzung von **5c** mit Trimethylaluminium offensichtlich zum Abbau des Gerüsts des Fünfrings von **5c** führt, wurde auf eine präparative Durchführung der Reaktion verzichtet.

### 11.5.8 Synthese des 4-Dimethylamino-1,2,4-triboracyclopentans **5d**

0.42 g (0.8 mmol) des Chloro-triboracyclopentans **5c** werden in 20 ml Hexan suspendiert, auf  $-58^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 0.12 g (1.0 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird das Gemisch weitere 20 h gerührt und flüchtige Bestandteile im HV abkondensiert. Ausbeute 0.38 g gelb-fluoreszierender Feststoff (94 % d. Th.).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 92$  ( $\nu_{1/2} = 2834 \text{ Hz}$ ),  $45$  ( $\nu_{1/2} = 1717 \text{ Hz}$ ), Verhältnis 2:1.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.34$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.94, 2.29 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 2.78 (s, 2 H,  $\text{HCB}_2$ ), 3.04 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ), 6.91 (s, 2 H, *p*-H);

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.25 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.84, 2.18 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 2.67 (s, 2 H,  $\text{HCB}_2$ ), 2.96 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ), 6.81 (s, 2 H, *p*-H);

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , -40 °C):  $\delta$  = 3.5 (q, 6 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 19.2, 19.7, 19.8, 22.3 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 49.3 (d, 2 C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 99.3$  Hz), 129.3 (d, 2 C, *p*-C), 129.7, 129.9, 132.6, 132.8 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 150.0 (s, 2 C, *i*-C);

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.3 (q, 6 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 19.3, 19.7, 22.4 (je q, je breit, je 2 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 41.6 (q, 2 C,  $\text{NMe}_2$ ), 50.5 (d, 2 C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 99.3$  Hz), 129.4 (d, 2 C, *p*-C), 129.9, 132.9 (breit), 133.3 (breit) (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 150.5 (s, 2 C, *i*-C);

#### 11.5.9 Synthese des 4-Duryl-1,2,4-triboracyclopentans 5f

Eine Diethylether-Lösung von 3.83 g (7.6 mmol) des Chloro-triboracyclopentans **5c** wird auf -60 °C gekühlt. In einem zweiten Stickstoffkolben werden 1.06 g (7.6 mmol) Duryllithium in Diethylether suspendiert, auf 0 °C gekühlt und die Suspension mit einer Pasteurpipette langsam zu der Lösung von **5c** gegeben. Das LM wird im HV abkondensiert, der Rückstand in Pentan suspendiert und Lithiumchlorid über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt. Nach Entfernen des LM bleiben 2.28 g eines gelb-fluoreszierenden Feststoffs zurück. Ausbeute: 50 % d. Th nach Kristallisieren aus Pentan.

**5f**: Gelb-fluoreszierender Feststoff, Schmelzbereich 130-134 °C (teilweise Isomerisierung und Zersetzung).

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 88, 102 (Verhältnis 1:2).

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): Konzentrierte Lösung:  $\delta$  = 94.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = -0.21 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.90, 1.98, 2.16, 2.22, 2.23, 2.25, 2.26, 2.27 (je s, insges. 36 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), ?..? (s, 2 H,  $\text{HCB}_2$ ), 6.82, (s, 2 H, *p*-H), 6.92 (s, 1 H, *p*-H);

- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.6 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.8, 18.9, 19.1, 19.4, 20.9, 22.0 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 61.3 (d, 2 C,  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 87.7$  Hz), 129.0, 129.2, 129.5, 129.9, 132.4, 132.5, 132.8, 133.1 (insges. 15 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 148.9 (s, 1 C, *i*-C), 149.4 (s, 2 C, *i*-C);
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = -0.26 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.86, 1.94, 2.13, 2.14, 2.205, 2.209, 2.23 (je s, insges. 36 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 2 H, HCB<sub>2</sub>), 6.81, (s, 2 H, *p*-H), 6.91 (s, 1 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 0.8 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.7, 18.7, 19.2, 20.4, 21.6, 22.0 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 60.6 (d, 2 C,  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 89.3$  Hz), 128.39, 128.43 (je d, insges. 3 C, *p*-H), 128.8, 128.9, 129.3, 131.7, 131.8, 132.0, 132.4 (insges. 12 C, *o*-, *m*-C), 147.8 (s, 1 C, *i*-C), 148.6 (s, 2 C, *i*-C);
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = -0.24 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.86, 1.95, 2.12, 2.19, 2.20, 2.22, 2.23, 2.24 (je s, insges. 38 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 6.83, (s, 2 H, *p*-H), 6.91 (s, 1 H, *p*-H);
- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 1.48 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 18.9, 19.1, 19.16, 19.2, 19.6, 21.0, 22.2 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 61.4 (d, 2 C,  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 87.7$  Hz), 129.2, 129.3 (je d, insges. 3 C, *p*-H), 129.6, 129.99, 130.0, 132.6, 132.7, 132.9, 133.3 (insges. 12 C, *o*- und *m*-C), 148.7 (s, sehr breit, 1 C, *i*-C), 149.5 (s, 2 C, *i*-C);

#### 11.5.10 Thermische Isomerisierung von **5f** zum H-verbrückten

##### Diboriran **30f**

0.36 g (0.60 mmol) des Duryltriboracyclopentans **5f** werden in einem Stickstoffkolben 2 min. auf 170 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der gebildete gelb-fluoreszierende Feststoff **30f** schmilzt bei 164 °C.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 28, 77 (Integralverhältnis 2:1).

- <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.7 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>), 5.5, 5.7 (je q, insges. 2 C, SiMe<sub>2</sub>), 15.9 (s, scharf, 1 C, MeB), 19.4, 19.7, 19.8, 20.1, 20.5, 21.2 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 37.1 (breit, <sup>1</sup>J = 113.7 Hz, H-CB<sub>2</sub>), 130.9, 131.2, 131.4, 131.9, 132.4, 132.6, 133.2, 133.22, 133.4, 133.6, 133.7, 134.0 (je 1 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 136.3, 136.6, 138.0, 140.1 (je 1 C, je s, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 141.6 (s, breit, *i*-C Duryl).
- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.34 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.71 (s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3 H, B-CH<sub>3</sub>), 2.04, 2.22, 2.28, 2.33, 2.40, 2.47 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.05 (d, J = 3.9 Hz, 1 H, H-CB<sub>2</sub>), 7.04, 7.09, 7.15 (je s, je 1 H, *p*-H), 7.85 (s, breit, 1 H, HB<sub>2</sub>).

### 11.6 Darstellung des Borenats 7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O

4.98 g (9.8 mmol) des Chloro-triboracyclopentans **5c** werden mit 0.78 g Lithium-Staub versetzt und evakuiert. Nach dem Beschicken mit Argon wird das Feststoff-Gemisch auf 0 °C gekühlt und mit 50 ml THF (über Na/K-Legierung aufbewahrt) versetzt. Der Fortgang der Umsetzung wird <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 15-20 min. färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot, die Umsetzung wird beendet, wenn im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum keine Signale des Edukts **5c** mehr zu erkennen sind. THF wird bei 0 °C im HV abkondensiert, der Rückstand in Et<sub>2</sub>O (über Na/K-Legierung aufbewahrt) suspendiert und überschüssiges Lithium und LiCl über eine D4-Umkehrfritte mit großem Frittenboden (Ø 5 cm) abgetrennt. Der Vorlagekolben und die Umkehrfritte werden auf -60 °C gekühlt. Nach dem Einengen des LM fallen bei -34 °C hellgelbe Kristalle aus.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C): verdünnte Lösung:  $\delta$  = 22 ( $\nu_{1/2}$  = 340 Hz), 24 ( $\nu_{1/2}$  = 340 Hz), Verhältnis 1:2.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C): konzentrierte Lösung:  $\delta$  = 25 ( $\nu_{1/2}$  = 679 Hz).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 25 ( $\nu_{1/2}$  = 1273 Hz).

Nach 10 d Aufbewahren bei -30 °C:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta = 25$  ( $\nu_{1/2} = 1273$  Hz).

Nach 14 d Aufbewahren bei -30 °C:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta = 25$  ( $\nu_{1/2} = 1273$  Hz).

Aus Diethylether bei -78 °C kristallisiertes Borenat **7a**-Li $^{+}$ ·3THF·Et $_2$ O:

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d_8$ , -80 °C):  $\delta = 0.60$  (q, 6 C, SiMe $_3$ ), 0.80 (breit, d, 2 C, CB $_2$ ), 14.3 (q, 2 C, Et $_2$ O), 18.1, 19.45, 19.53, 19.9 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH $_3$ ), 24.6 (t, 6 C, THF), 64.9 (t, 2 C, Et $_2$ O), 66.6 (t, 6 C, THF), 124.9 (d, 2 C, *p*-H Duryl), 128.6, 128.7, 132.1, 132.4 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C Duryl), 152.2 (breit, s, 2 C, *i*-C);

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $^{11}\text{B}$ -entkoppelt, THF- $d_8$ , -80 °C):  $\delta = 1.95$  (q, 6 C, SiMe $_3$ ), 2.13 (breit, d, 2 C, CB $_2$ ), 15.6 (q, 2 C, Et $_2$ O), 19.5, 20.8, 20.9, 22.7 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH $_3$ ), 26.0 (t, 6 C, THF), 66.2 (t, 2 C, Et $_2$ O), 67.9 (t, 6 C, THF), 126.2 (d, 2 C, *p*-H Duryl), 129.9, 130.0, 133.5, 133.8 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C Duryl), 153.5 (s, 2 C, *i*-C);

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , -80 °C):  $\delta = -0.14$  (s, 18 H, SiMe $_3$ ), 0.14 (d, breit, 2 H, CB $_2$ ), 1.13 (t, 6 H, Et $_2$ O), 1.79 (breit, s, insges. 12 H, THF), 1.93, 1.97, 1.99, 2.14 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH $_3$ ), 3.36 (q, 4 H, Et $_2$ O), 3.64 (breit, s, insges. 12 H, THF), 6.34 (s, 2 H, *p*-H);

Nach 7 d aufbewahren bei -34 °C:

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d_8$ , -80 °C):  $\delta = 0.60$  (q, 6 C, SiMe $_3$ ), 0.80 (breit, d, 2 C, CB $_2$ ), 14.3 (q, 2 C, Et $_2$ O), 18.1, 19.45, 19.53, 19.9 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH $_3$ ), 24.6 (t, 6 C, THF), 64.9 (t, 2 C, Et $_2$ O), 66.6 (t, 6 C, THF), 124.9 (d, 2 C, *p*-H Duryl), 128.6, 128.7, 132.1, 132.4 (insges. 8 C, *o*- und *m*-C Duryl), 152.2 (breit, s, 2 C, *i*-C);

Nach dem Erwärmen auf RT zeigen die NMR-Spektren Signale von zwei Produkten im Integralverhältnis 62 % (A) : 38 % (B):

Chemische Verschiebungen von (A):

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.14$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $-0.07$  (d, 2 H,  $\text{CB}_2$ ), 1.13 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.83 (breit, s, insges. 12 H, THF), 1.79, 1.99, 2.10, 2.21 (je s, je 6 H,  $o$ - und  $m$ - $\text{CH}_3$ ), 3.36 (q, 4 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.64 (breit, s, insges. 12 H, THF), 6.34 (s, 2 H,  $p$ -H);

Chemische Verschiebungen von (B):

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.25$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.14 (d, 2 H,  $\text{CB}_2$ ), 1.13 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.83 (breit, s, insges. 12 H, THF), 1.93, 1.97, 2.05, 2.14 (je s, je 6 H,  $o$ - und  $m$ - $\text{CH}_3$ ), 3.36 (q, 4 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.64 (breit, s, insges. 12 H, THF), 6.37 (s, 2 H,  $p$ -H);

Nach 14 d Aufbewahren bei  $-34\text{ }^\circ\text{C}$ :

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, THF- $d_8$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.9, 2.2$  (je q, je 6 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.4, 2.6 (je sehr breit, je d, je 2 C,  $\text{CB}_2$ ), 15.9 (q, 2 C,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 19.7, 20.0, 21.1, 21.2, 23.0 (je q, je 2 C,  $o$ - und  $m$ - $\text{CH}_3$ ), 26.3 (t, 6 C, THF), 66.5 (t, 2 C,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 68.2 (t, 6 C, THF), 126.5, 126.6 (je d, je 2 C,  $p$ -H Duryl), 129.8, 130.2, 130.3, 133.8, 134.1, 134.2, 134.7 (insges. 16 C,  $o$ - und  $m$ -C Duryl), 153.3, 153.8 (je breit, je s, je 2 C,  $i$ -C);

Bei einer zweiten Synthese des Borenats **7a-Li $^+$ ·3THF·Et $_2$ O** und Erwärmen der NMR-Probe auf RT zeigen die NMR-Spektren wiederum Signale für zwei Produkte, diesmal aber im Integralverhältnis 50 % (A) : 50 % (B):

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.26, 0.20$  (je s, je 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $-0.08, 0.13$  (je d, je 2 H,  $\text{CB}_2$ ), 1.12 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.79 (breit, s, insges. 12 H, THF), 1.65, 1.82, 1.92, 1.97, 2.04, 2.09, 2.12, 2.20 (je s, je 6 H,  $o$ - und  $m$ - $\text{CH}_3$ ), 3.34 (q, 4 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.63 (breit, s, insges. 12 H, THF), 6.28, 6.32 (je s, je 2 H,  $p$ -H);

## 11.7 Reaktionen des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O**

### 11.7.1 Reaktionen von **7a** mit Methyljodid

Zu einer NMR-Probe des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O** in THF-d<sub>8</sub> wird bei -78 °C Iodmethan gegeben. Die dunkelrote Lösung färbt sich langsam gelb und wird trüb.

<sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -75 °C):  $\delta$  = 85, 97 (2:1), sowie Signale geringer Intensität bei etwa 55 ppm und ein breites Signal des Meßkopfs bei etwa 10 ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -75 °C):  $\delta$  = 3.2 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 16.0 (q, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 19.7, 20.5, 20.9, 21.5 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 26.3 (t, 12 C, THF), 64.0 (d breit, J (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 91.7 Hz, H-CB<sub>2</sub>), 66.5 (t, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 68.2 (t, 12 C, THF), 129.6, 129.7, 131.1, 132.3, 132.5, 133.1, 133.7 (*o*-, *m*- und *p*-C Duryl), 149.5 (s, 2 C, *i*-C Duryl), sowie Signale geringer Intensität des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O**, ein Signal von überschüssigem Iodmethan bei -22 ppm und weitere Signale geringer Intensität.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -75 °C):  $\delta$  = -0.03 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.12 (t, 6 H, Et<sub>2</sub>O), 1.79 (breit, s, insges. 12 H, THF), 1.93, 2.03, 2.15, 2.17, 2.18 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.34 (q, 4 H, Et<sub>2</sub>O), 3.49 (s, breit, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), 3.63 (breit, s, insges. 12 H, THF), 7.35 (s, 2 H, *p*-H), sowie Signale geringer Intensität des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O**, ein Signal von überschüssigem Iodmethan bei -22 ppm und weitere Signale geringer Intensität.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 85, 97 (2:1), sowie Signale geringer Intensität bei etwa 55 ppm (vermutlich auf Etherspaltung zurückzuführen).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 1.2, 2.2, 2.9, 3.4 (Signale im Bereich von Trimethylsilylgruppen), 14.0 (breit, CH<sub>3</sub> an B), 15.6 (2 C, Et<sub>2</sub>O), 19.4 (sehr breit), 20.7 (insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 26.1 (t, 12 C, THF), 36.4 (breit), 63.5 (breit, H-CB<sub>2</sub>), 66.0 (t, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 68.1 (t, 12 C, THF), 130.3, 130.9, 131.6, 131.9, 132.8, 133.1, 134.2 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C Duryl), 149.7 (s, 2 C, *i*-C Duryl), sowie weitere Signale gerin-

ger Intensität und ein Signal von überschüssigem Iodmethan bei -22 ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ , 27 °C):  $\delta$  = 0.04, 0.12, 0.20 (Signale im Bereich von  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen), 1.12 (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.79 (breit, s, insges. 12 H, THF), 2.10(breit), 2.12 (je s, insges. 24 H,  $o$ - und  $m$ - $\text{CH}_3$ ), 3.34 (q, 4 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.49 (s, breit, 2 H,  $\text{H-CB}_2$ ), 3.63 (breit, s, insges. 12 H, THF), 6.70 (s, 2 H,  $p$ -H), sowie weitere Signale geringer Intensität und ein Signal von überschüssigem Iodmethan bei -22 ppm.

### 11.7.2 Versuche zur Umsetzung von $7a\text{-Li}^+\cdot 4\text{THF}$ mit Lithiumdimethylamid

Eine NMR-Probe des Borenats **7a** in THF wird mit einer Lösung von Lithiumdimethylamid in Diethylether bei -78 °C versetzt. Keine Reaktion zu beobachten. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt das Signal des Edukts:

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 24 (Borenat **7a**).

### 11.7.3 Versuche zur Umsetzung von $7a\text{-Li}^+\cdot 4\text{THF}$ mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid

Eine NMR-Probe des Borenats **7a** in THF wird mit einer Lösung von Lithiumdimethylamid in Diethylether bei -78 °C versetzt. Keine Reaktion zu beobachten. Keine Reaktion zu beobachten. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt das Signal des Edukts:

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 24 (Borenat **7a**).

### 11.7.4 Synthese des Bishomotriborirans $6c\text{-}2\text{Li}^+\cdot 4\text{THF}\cdot \text{Et}_2\text{O}$

3.66 g (5.14 mmol) des Borenats  $7a\text{-Li}^+\cdot 3\text{THF}\cdot \text{Et}_2\text{O}$  werden in 50 ml Diethylether gelöst, auf -65 °C gekühlt und mit 0.43 g (5.12 mmol) einer Lösung von Phenyllithium in Diethylether und Cyclohexan (7:3) bei -60 °C versetzt. Innerhalb von 3 h wird auf RT erwärmt, die Lösung im HV eingeeengt und bei -34 °C im Gefrierschrank aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch färbt sich von dunkelrot nach hellgrün, innerhalb von 16 h fallen hellgrüne Kristalle aus. Das überstehende Lösungsmittel wird bei 0 °C abpipetiert und die Kristalle im HV bei RT getrocknet.



Beachten: Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels kann das Bishomotriboriran **6c-2Li<sup>+</sup>·4THF·Et<sub>2</sub>O** bei RT aufbewahrt werden. **6c-2Li<sup>+</sup>·4THF·Et<sub>2</sub>O** ist extrem luftempfindlich! Die Schliffe der Stickstoffkolben werden zusätzlich mit Parafilm verschlossen, alle Glasgeräte und NMR-Röhrchen müssen vor der Benutzung mindestens dreimal ausgeheizt werden, um Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren gründlich zu entfernen.

Nach dem Auflösen der Kristalle mit Diethylether, THF oder Gemischen der beiden Ether tritt Fällung von roten Kristallen auf, die aber bislang nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (amorph und verwachsen).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O/Cyclohexan, 25 °C): δ = 17 (v<sub>1/2</sub> = 297 Hz), -20 (v<sub>1/2</sub> = 170 Hz) im Verhältnis 2:1.

<sup>7</sup>Li-NMR (195 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -30 °C): δ = 0.32, sowie ein Signal geringer Intensität bei 1.77.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -80 °C): δ = 3.2 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 15.9 (q, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 20.5, 22.1, 24.4, 27.5 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 26.3 (t, 12 C, THF), 32.7 (d, <sup>1</sup>J = 119.5 Hz, sehr breit, H-CB<sub>2</sub>), 66.6 (t, 12 C, THF), 120.9 (d, 1 C, *p*-C Phenyl), 124.9 (d, 2 C, *o*-C-Phenyl), 137.4 (d, 2 C, *m*-C Phenyl), 125.6 (d, 2 C, *p*-C Duryl), 128.7, 130.1, 135.6, 136.4, (je s, insges. 8 C, *o*- und *m*-C-Duryl), 160.1 (s, sehr breit, 2 C, *i*-C-Duryl), 162.1 (s, breit, 1 C, *i*- Phenyl) sowie weitere Signale geringer Intensität bei 4.2, 19.8, 21.1, 23.3, 118.6, 124.5, 128.1, 130.1, 130.7, 131.1, 135.0, 150.1.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -80 °C): δ = -1.95 (s, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), -0.58 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.08 (je s, sehr breit, 6 H, Et<sub>2</sub>O), 1.73 (s, breit, insges. 12 H, THF), 1.94, 2.04, 2.26, 2.37 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.32 (s, breit, 4 H, Et<sub>2</sub>O), 3.58 (s, breit, insges. 12 H, THF), 6.13-7.74 (m, insges. 7 H, *o*-, *m*- und *p*-H-Phenyl, *p*-H-Duryl), sowie weitere Signale geringer Intensität bei -1.72, -0.35, 0.06 (vermutlich Schliffett), 1.17.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, <sup>11</sup>B-entkoppelt, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C): δ = 3.2 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 15.8 (q, 2 C, Et<sub>2</sub>O), 20.6, 21.4, 21.7, 24.3, 27.6 (je q, insges. 8 C, *o*- und

*m*-CH<sub>3</sub>), 26.3 (t, insges. 12 C, THF), 33.5 (d, <sup>1</sup>J = 103.2 Hz, breit, H-CB<sub>2</sub>), 66.3 (t, 12 C, THF), 66.7 (t, 12 C, THF), 120.8 (d, 1 C, *p*-C Phenyl), 124.8 (d, 2 C, *o*-C Phenyl), 137.6 (d, 2 C, *m*-C Phenyl), 125.5 (d, 2 C, *p*-C Duryl), 128.9, 130.1, 135.6, 136.6, (je s, insges. 8 C, *o*- und *m*-C Duryl), 160.3 (s, breit, 2 C, *i*-C Duryl), 161.5 (s, breit, 1 C, *i*-C Phenyl) sowie weitere Signale geringer Intensität bei 2.5, 2.7, 19.9, 20.4, 20.9, 21.2, 24.1, 118.6, 124.5, 125.5, 128.1, 130.1, 130.7, 131.1, 135.0, 150.8.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, -20 °C): δ = -1.86 (s, 2 H, H-CB<sub>2</sub>), -0.52 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.14 (je s, sehr breit, 6 H, Et<sub>2</sub>O), 1.46 (breit 2 H), 1.79 (s, breit, insges. 12 H, THF), 2.00, 2.10, 2.28, 2.31 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.40 (s, breit, 4 H, Et<sub>2</sub>O), 3.64 (s, breit, insges. 12 H, THF), 6.31-7.81 (m, insges. 7 H, *o*-, *m*- und *p*-H-Phenyl, *p*-H-Duryl), sowie weitere Signale geringer Intensität bei 0.11 (vermutlich Schliffett).

#### 11.7.5 Reaktion von 7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O mit Methyllithium

2.86 g (3.73 mmol) des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·3THF·Et<sub>2</sub>O** werden in Et<sub>2</sub>O bei -60 °C mit 2.33 ml (3.73 mmol) einer Lösung von Methyllithium in Diethylether (1.6 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkelrot. Flüchtige Bestandteile werden im HV abkondensiert und der dunkelbraune Rückstand in Diethylether aufgenommen. Kristallisationsversuche in Et<sub>2</sub>O bei -78 und -34 °C blieben leider erfolglos.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, THF, 25 °C): δ = 15 (ν<sub>1/2</sub> = 424 Hz), -23 (ν<sub>1/2</sub> = 170 Hz), sowie ein Signal geringer Intensität bei -4 ppm (7 %).

#### 11.7.6 Reaktion von 7a-Li<sup>+</sup>·4THF mit *tert*-Butyllithium

Eine NMR-Probe des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·4THF** in THF wird mit einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Diethylether bei -78 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelrot.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, THF, 25 °C): δ = 16 (ν<sub>1/2</sub> = 430 Hz), -16 (ν<sub>1/2</sub> = 172 Hz), sowie ein Signal geringer Intensität bei -4 ppm (etwa 5 %).

Zugabe von Hexachlorethan zu der NMR-Probe liefert:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, THF, 25 °C):  $\delta = 89, -3$ .

#### 11.7.7 Reaktion des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·4THF** mit Duryllithium

3.71 g (4.84 mmol) des Borenats **7a-Li<sup>+</sup>·4THF** werden mit 0.78 g (5.57 mmol) Duryllithium versetzt, etwa 10 min. evakuiert und mit Argon beschickt. Das Feststoffgemisch wird auf -58 °C gekühlt und mit 50 ml THF (aufbewahrt über Na/K-Legierung) versetzt (wurde auf 0 °C abgekühlt). Die Suspension wird zunächst auf 0 °C erwärmt, aber erst bei RT tritt vollständige Lösung des Feststoffs auf. Nach erneutem Kühlen auf 0 °C wird die überstehende Lösung von nichtlöslichen Bestandteilen abpipettiert, das LM im HV abkonensiert und der Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Zurück bleibt ein voluminöser, hellroter Feststoff. Kristallisationsversuche aus einem Gemisch aus etwa 80 ml Diethylether und 2 ml THF blieben bislang erfolglos.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta = -15$  ( $\nu_{1/2} = 509$  Hz), sowie ein extrem breites Signal (von 0 bis 100 ppm) mit einem Maximum bei etwa 50 ppm.

Nach 10 min Stehen bei RT:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta = -15$  ( $\nu_{1/2} = 509$  Hz), sowie ein extrem breites Signal (von 0 bis 100 ppm) mit einem Maximum bei etwa 52 ppm.

Nach 1 h Stehen bei RT:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta = -15$  ( $\nu_{1/2} = 509$  Hz), 5, 29 ( $\nu_{1/2} = 849$  Hz), 49 ( $\nu_{1/2} = 1697$  Hz), im Verhältnis 20:2:1:3.

#### 11.7.8 Reaktion des Chloro-triboracyclopentans **5c** mit Natrium/Kalium-Legierung in Toluol und in Deuterobenzol

1.29 g (2.55 mmol) des Chloro-triboracyclopentans **5c** werden in 25 ml Toluol gelöst und bei 23 °C mit etwa 3 ml Na/K-Legierung versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich innerhalb von 15 min. hellgrün, eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Probe zeigt aber die Si-

gnale des Edukts **5c**. Nach 3 d Rühren bei RT ist die Lösung dunkelgrün. Überschüssige Natrium/Kalium-Legierung wird über eine mit Trockeneis gekühlte D4-Umkehrfritte (etwa -5 °C) abgetrennt, das Filtrat ist dunkelrot.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Toluol, 25 °C):  $\delta = -20$  ( $\nu_{1/2} = 85$  Hz), 17 ( $\nu_{1/2} = 1018$  Hz), im Verhältnis 1:2.

Eine NMR-Probe von **5c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit etwa 0.5 ml Natrium/Kalium-Legierung versetzt. Nach wenigen min. kräftigem Schütteln färbte sich die Lösung grün, das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte aber die Signale des Edukts **5c**. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min. im Ultraschallbad behandelt, wobei eine tiefgrüne Suspension entstand. Der Niederschlag im NMR-Rohr (vermutlich sehr fein verteilte Natrium/Kalium-Legierung) konnte leider nicht abgetrennt werden, sodaß keine  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Gemischs aufgenommen werden konnten.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -20$  ( $\nu_{1/2} = 127$  Hz), 18 ( $\nu_{1/2} = 1188$  Hz), im Verhältnis 1:2.

#### 11.7.9 Umsetzung des Dimethylamino-triboracyclopentans **5f** mit Lithiumnaphthalinid in THF

Eine NMR-Probe des des Dimethylamino-triboracyclopentans **5f** in THF wurde auf -60 °C gekühlt und mit etwa 3 ml einer 0.5 M Lithiumnaphthalinid-Lösung in THF versetzt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung bei RT deutet auf ein Produktgemisch hin, in dem Signale von **5f** nicht mehr zu erkennen sind. Die Deconvolution-Funktion des Programms „1-D-Win-NMR“ zeigt, das sich unter dem sehr breiten Signal (zwischen 50 bis -50 ppm) etwa fünf Signale bei -12, -9, -3, -2 und 9 ppm verbergen. Zugabe von Hexachlorethan bei RT liefert ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit Signalen bei 95 und 46 ppm im Verhältnis 2:1, sowie ein breites Signal bei etwa 3 ppm (ungefähr 10 %).

Die Signale bei 95 und 46 ppm im Verhältnis 2:1 können dem Dimethylamino-triboracyclopentan **5f** zugeordnet werden und sind auf Reoxidation zurück-zuführen.

Auf weitere Umsetzungen wurde aufgrund der uneinheitlichen Reduktion verzichtet.

### 11.7.10 Reaktionen des Bis(trimethylsilyl)amino-triboracyclopentans **5a** mit Lithium und mit Natrium/Kalium-Legierung

0.71 g (1.12 mmol) eines Isomerengemischs von *cis*- und *trans*-**5a** und 0.04 g (5.76 mmol) Lithiummetall werden mit 40 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach wenigen min Rühren bei RT färbt sich das Reaktionsgemisch rot, nach zwei weiteren min. dunkelbraun und nach 3 h schwarz. Überschüssiges Lithiummetall wird über eine D4-Umkehrfritte abgetrennt. Kristallisationsversuche des Produktgemischs aus Diethylether und Toluol blieben erfolglos. Auch Einkondensieren von Pentan über eine Etherbrücke in eine Lösung des Reduktionsprodukts von **5a** mit Lithium in Diethylether brachte keinen Erfolg.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O, 25 °C):  $\delta$  = -16 ( $\nu_{1/2}$  = 212 Hz), sowie zwei breite Signale bei 32, 53 ppm und Signale geringer Intensität bei -23 und 2 ppm.

1.41 g (2.23 mmol) *cis*-**5a** werden in 50 ml Diethylether bei RT gelöst und mit 3 ml Na/K-Legierung versetzt. Sofort nach der Zugabe der Legierung färbt sich die Lösung von gelb-fluoreszierend nach grün-schwarz, nach weiteren 5 min. ist die Lösung dunkelrot. Nach 1 h Rühren wird die überstehende Lösung von der Na/K-Legierung abpipettiert. Kristallisationsversuche des Produktgemischs aus Diethylether bei -34 °C blieben erfolglos. Der Diethylether wurde nach 7 d abkondensiert, der braune Rückstand in 20 ml Toluol gelöst und 4 d bei 4 °C aufbewahrt. Bereits nach 1 h fielen aus der Lösung orange-gelbe Kristalle aus, die aber nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Auch aus C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> kristallisiert das Reduktionsprodukt in Form gelber Kristalle aus, die aber ebenfalls nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Versuche, das Dianion aus Benzol bei 4 °C zu kristallisieren, blieben jedoch erfolglos. Der Rückstand wurde über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und zweimal mit Toluol gewaschen. Zurück bleiben 0.98 g eines gelb-orangen Feststoffs.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = -23, -17 ( $\nu_{1/2}$  = 297 Hz), sowie ein sehr breites Signal bei etwa 40 ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.6, 3.6, 4.4, 6.3 ( $\text{SiMe}_3$ ), 19.1-21.2 (acht intensive Signale, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ , sowie  $\text{CH}_3$  Toluol), 25.0, 39.0 (sehr breit), 120.0, 125.6 (Toluol), 126.4, 128.5, 129.3 (beide Toluol), 131.3-137.9 (*o*- und *m*-C-Duryl).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C):  $\delta$  = 0.06, 0.13, 0.27, 0.59 ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.38-2.44 (neun intensivere Signale, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 2.33 ( $\text{CH}_3$  Toluol), 6.10, 6.25 (je s, je 1 H, *p*-H-Duryl), 6.68-7.06 (m, Toluol), sowie weitere Signale geringerer Intensität.

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von 1,2-Dibromethan:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -20 (wenig), 3 (wenig), 17 und 50 ppm im Verhältnis etwa 1:1.

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von Trimethylchlorstannan (als Feststoff):

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 20, 29, 52, 70 ppm im Verhältnis 1:10:5:5.

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von Hexachlorethan (als Feststoff):

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 3, 29, 53, 70 (wenig) ppm im Verhältnis von etwa 1:1:1.

Eine NMR-Probe des *cis*-Bis(trimethylsilyl)amino-triboracyclopentans **5a** wurde in  $\text{THF-d}_8$  gelöst und mit Natrium/Kalium-Legierung versetzt. Die NMR-Spektren zeigen kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch. Die intensivsten Signale wurden herausgeschrieben:

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , -30 °C):  $\delta$  = 3.9, 4.7, 5.7, 5.8, 6.6, 6.7 (je q,  $\text{SiMe}_3$ ), 15.8 (q,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 19.6-22.5 (je q, acht intensive Signale, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (t, THF), 27.4 (d,  $^1\text{J}$  = 98.4 Hz, sehr breit,  $\text{H-CB}_2$ ), 111.5, 115.2, 122.4 (breit) (je s), 124.2, 124.4 (je d, *p*-C Duryl), 125.4-138.6 (je s, *o*-

und *m*-C Duryl), 160.2, 161.4, 166.8, 168.9, 170.3, 172.8 (breit) (je *s*, *i*-C Duryl), sowie weitere Signale geringer Intensität.

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 30 °C sind stark verbreitert, zu erkennen sind jedoch zwei Signale für *p*-H-Atome von Durylgruppen bei 6.08, 6.24 ppm (Verhältnis 1:1).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, THF- $d_8$ , 27 °C):  $\delta$  = 4.6, 5.6, 5.8, 6.6, 6.7 ( $\text{SiMe}_3$ ), 15.6 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 19.3-22.3 (acht intensive Signale, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (t, THF), 27.4 (sehr breit, H- $\text{CB}_2$ ), 115.8, 123.0 (breit) 124.4, 124.6 (*p*-C-Duryl), 125.5-138.6 (*o*- und *m*-C-Duryl), 160.0, 161.4, 167.0, 168.9, 170.5, 172.8 (sehr breit) (*i*-C Duryl), sowie weitere Signale geringer Intensität.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 27 °C):  $\delta$  = -0.18, 0.26, 0.29 ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.13 (t,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.98-2.53 (acht intensivere Signale, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 3.40 (q,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 6.25, 6.29 (je *s*, je 1 H, *p*-H-Duryl), sowie weitere Signale geringerer Intensität.

#### 11.7.11 Reaktionen des Duryl-triboracyclopentans **5f** mit Lithium, Lithiumnaphthalinid und mit Natrium/Kalium-Legierung

Eine NMR-Probe des Duryl-triboracyclopentans **5f** in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde mit Natrium/Kalium-Legierung bei RT versetzt.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta$  = -14 ( $\nu_{1/2}$  = 170 Hz), 28, 70, 89 (je breit) (Verhältnisse 2:1:1:2).

Nach dem Umsetzen einer Lösung des Duryl-triboracyclopentans **5f** in  $\text{Et}_2\text{O}$  mit Lithiumnaphthalinid zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum folgende Signale:

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta$  = -15 ( $\nu_{1/2}$  = 170 Hz), 19 ( $\nu_{1/2}$  = 679 Hz) im Integralverhältnis 1:2.

160 mg (0.26 mmol) des Duryl-triboracyclopentans **5e** werden mit 150 mg (21.6 mmol) Lithium-Staub versetzt, 10 min. evakuiert und mit Argon beschickt. Nach Zu-

gabe von etwa 0.5 ml THF- $d_8$  wird bei 0 °C 30 min. gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich von gelb-fluoreszierend nach dunkelrot. Mit einer ausgeheizten Pasteurpipette wird die überstehende klare Lösung in ein dreifach ausgeheiztes NMR-Rohr umgehebert.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, THF- $d_8$ , 0 °C):  $\delta$  = -21, -16 (Verhältnis 1:3), etwa 25 und ca. 60 ppm (beide sehr breit).

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  = -21, -15 ( $\nu_{1/2}$  = 255 Hz) Verhältnis 1:10, etwa 26 und 66 ppm (beide sehr breit).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.6, 2.7, 3.9 (je q,  $\text{SiMe}_3$ ), 19.3-22.6 (je q, elf intensive Signale, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), etwa 30 (sehr breit), 118 (sehr breit), 124.9-138.0 (*o*-, *m*- und *p*-C-Duryl), 158.0, 160.0, 164.0 (je s, *i*-C-Duryl).

#### 11.7.12 Umsetzung des Methoxy-triboracyclopentans **5b** mit Natrium/Kalium-Legierung

Eine NMR-Probe des Methoxy-triboracyclopentans **5b** in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde mit Natrium/Kalium-Legierung bei RT versetzt.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta$  = -1 ( $\nu_{1/2}$  = 255 Hz), 17 ( $\nu_{1/2}$  = 764 Hz) (Verhältnis 1:2), sowie ein Signal geringer Intensität bei 53 ppm.

### 11.8 Reaktionen des Lithium-diboriranids **45b**

#### 11.8.1 Optimierung der Darstellung des Borataalkin-Monoanions **53b**

22.23 g (35.82 mmol) Borataalkin-Dianion **52b**<sup>[53, 54]</sup> werden in 400 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und innerhalb von 30 min. mit 2.10 g (31.77 mmol) frisch destilliertem CpH in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Das Gemisch wird weitere 16 h bei RT gerührt, der Ether im HV abkondensiert, der Rückstand in Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch suspendiert und über eine D4-Umkehrfritte von LiCp abgetrennt. Nach abkondensieren des LM-Gemisches erhält man einen braungelben Feststoff in 79 % Ausbeute.



- $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.50 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1.10 (s, breit,  $\text{H-C}(\text{SiMe}_3)_2$ ); 2.01, 2.10, 2.51, 2.54, 2.56, 2.59 (je s, insges. 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ); 6.69, 6.74 (je s, je 1 H, *p*-H Duryl).
- $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.7 (6 C,  $\text{SiMe}_3$ ); 14.2 (2 C,  $\text{Et}_2\text{O}$ ); 20.0, 20.2, 20.9, 21.4 (insges. 8 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$  Duryl); 28.4 (breit,  $\text{H-C}(\text{SiMe}_3)_2$ ); 65.9 (2 C,  $\text{Et}_2\text{O}$ ); 130.6, 131.4, 132.5, 134.6, 135.1, 136.9 (insges. 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C-Duryl); 150.35, 150.40 (2 C, *i*-C-Duryl).

### 11.8.2 Präparation von Lithium-Staub

Aus einem 25 g Barren Lithiummetall werden 16 g Lithium in mit Natrium-Kalium-Legierung getrocknetem Paraffinöl in Streifen geschnitten.<sup>[55]</sup> Diese werden in einem ausgeheizten 500 ml Stickstoffkolben mit 50 ml Paraffinöl versetzt, bei 210 °C Ölbadtemperatur geschmolzen und mit einem „Ultra-Turax“ etwa 3 min. pulverisiert.

Der Lithiumstaub wird nach dem Abkühlen über eine D4-Umkehrfritte vom Öl abgetrennt, dreimal mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Durch Waschen mit Ether oder durch Zugabe von Natrium<sup>[56]</sup> vor dem Schmelzen kann die Reaktivität des Metalls gesteigert werden.

Das Lithium wird unter Argon-Atmosphäre in einer Umkehrfritte aufbewahrt.

### 11.8.3 Optimierung der Darstellung des Lithium-diboriranids 45b

3.6 g (8.60 mmol) des H-verbrückten Diborirans **31b**<sup>[45]</sup> werden mit 0.41 g (59.07 mmol) Lithiumstaub versetzt und 2 h bei RT (17 °C) in 80 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gerührt. Nach wenigen min. färbt sich das Reaktionsgemisch schwarz. Zur Steigerung der Ausbeute ist folgende Technik zu empfehlen: Das Anion **45b** wird nicht über eine Umkehrfritte, sondern durch Abpipettieren von überschüssigem Lithium und ausgefallenem Lithiumhydrid abgetrennt. Dazu wird die Lösung nach dem Absedimentieren des Lithiumhydrids vorsichtig aber schnell mit einer 50 ml Vollpipette umpipettiert und das LM im HV rasch abkondensiert. Ausbeute: 4.10 g schwarzes, voluminöses Pulver (100 % d. Th.). Der Feststoff wird aus siedendem Pentan kristallisiert, es fällt ein farbloser Feststoff aus, der über eine D4-Umkehrfritte von der dunklen Lösung abgetrennt und im HV getrocknet wird.

Das nun etherfreie Diboriranid **45b** wird im Gefrierschrank bei -30 °C aufbewahrt. Ausbeute: 2.52 g farbloser Feststoff (69 % d. Th.). NMR-Daten siehe Lit.<sup>[45]</sup>

#### 11.8.4 Reaktion des Lithium-diboriranids **45b** mit 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran

1.39 g (2.32 mmol) des Lithium-diboriranids **45b** werden in 40 ml Hexan gelöst, auf -55 °C abgekühlt, mit 0.55 g (2.32 mmol) 3,5-Di-*tert*-butylphenyldifluorboran versetzt und langsam erwärmt. Nach 30 min. Rühren bei RT klart die Suspension innerhalb von etwa 5 min. auf und färbt sich gelb. Der ausgefallene Feststoff wird mit einer D4-Umkehrfritte abgetrennt und zweimal mit Hexan gewaschen. Das LM wird abkondensiert, zurück bleibt ein zäher hellgelber Rückstand. Kristallisation aus Hexan bei -34 °C liefert innerhalb von 16h einen farblosen amorphen Niederschlag. Ausbeute: 0.57 g (34 % d. Th.).

<sup>1</sup>H-NMR (300 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.19 (s, 18 H, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); 0.65 (s, 6 H, Me<sub>2</sub>Si); 0.83 (s, 1 H, H-C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.36 (s, 18 H, Me<sub>3</sub>C); 1.94 (breit), 2.09, 2.25, 2.29 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>); 6.83, 6.98 (je s, je 1 H, *p*-H); 7.54 (s, 2 H, *o*-H); 7.57 (s, 1 H, *p*-H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 2.6 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>); 6.0 (q, J = 108.1 Hz, 2 C, Me<sub>2</sub>Si); 12.3 (d, breit, J = 108.1 Hz, H-CB); 31.8 (q, 6 C, *tert*-butyl CH<sub>3</sub>); 34.9 (s, 2 C, *tert*-butyl); 126.8, 129.6, 131.1, 131.5 (je d, insges. 5 C, *p*-C-Duryl, *o*- und *p*-C-*tert*-butylphenyl); 133.2 (s, breit, 1 C, CB<sub>2</sub>); 132.4, 134.2, 136.7, 138.0, 140.1, 149.1 (je s, insges. 10 C, *o*- und *m*-C Duryl, *m*-C-3,5-Di-*tert*-butylphenyl).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 35, 52 (2:1).

Nach 4 d Stehen in CDCl<sub>3</sub> bei RT liegt **47b** nur noch zu etwa 40 % im Produktgemisch vor:

<sup>1</sup>H-NMR (500 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C): δ = -0.13, -0.10, -0.01, 0.08, 0.20, 0.21, 0.28, 1.26, 1.36, 1.37, 1.45, 1.54, 2.05, 2.14, 2.21, 2.29, 2.31, 2.32, 2.38, 2.41, 2.65, 6.86, 6.99, 7.03, 7.06, 7.27, 7.30, 7.50, 7.55, 7.57.

<sup>13</sup>C-NMR (125 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C): δ = 3.1 (Edukt SiMe<sub>3</sub>), 3.8, 4.1, 5.9 (breit), 6.7 Edukt SiMe<sub>3</sub>), 20.0, 20.2 (Edukt), 20.7, 21.3, 21.5, 21.6, 32.0

(Edukt), 35.4 (Edukt), 88.0 (s, breit), 128.0 (Edukt), 130.5, 131.3, 131.6, 131.8, 131.9, 132.7, 132.8, 133.6, 133.8, 133.9, 134.1, 134.4, 134.7, 135.22, 135.6, 136.2, 136.7, 137.6, 138.2, 138.7, 139.2, 140.3, 140.8 (Edukt).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = -0.10, -0.03, -0.01, 0.15, 0.18, 0.19 (Edukt), 0.58 (Edukt), 1.21, 1.36, 1.40, 1.70, 2.04, 2.15, 2.21, 2.22, 2.25, 2.27, 2.28, 2.31, 2.36, 2.64 (shr klein), 6.48, 6.82, 6.83, 6.96, 6.963, 6.99, 7.00, 7.24, 7.27, 7.49, 7.50, 7.505, 7.51, 7.53, 7.56, 7.57, 7.59.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 3.0 (Edukt SiMe<sub>3</sub>), 3.7, 3.9, 4.0, 4.1, 4.6 (klein, breit), 6.3 (Edukt), 12.7 (klein, breit, Edukt), 16.7, 19.0, 19.7, 20.1 (Edukt), 20.7, 20.8, 20.9 (Edukt), 21.5 (Edukt), 22.1 (Edukt), 31.8 (breit), 33.0, 35.3 (klein, breit), 88.0 (s, klein), 123.7 (Edukt), 127.2 (Edukt), 130.0 (Edukt), 130.1, 130.2, 131.3 (Edukt), 131.5, 131.9 (Edukt), 132.5, 132.7 (Edukt), 133.5, 133.6, 135.5, 137.0 (Edukt), 138.4 (Edukt), 138.7, 139.0, 140.2, 140.5, 141.1, 145.3, 149.4, 149.5 (Edukt).

Nach 5 d Stehen in CDCl<sub>3</sub> bei RT:

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 2.7 (Edukt), 3.5, 3.9, 6.1 (Edukt), 16.4, 18.8, 19.2, 19.5, 19.8 (Edukt), 20.5, 20.6, 20.7 (Edukt), 21.4, 21.2 (Edukt), 21.6, 21.9 (Edukt), 22.8, 31.6 (Edukt, breit), 32.8, 35.1 (Edukt), 88.0 (breit), 123.5, 126.9, 129.7, 129.9, 130.0, 131.1, 131.2, 132.3, 132.5, 133.2, 133.3, 133.4, 133.5, 133.7, 135.2, 138.1, 138.4, 140.0, 140.2, 140.9 (breit), 145.1 (breit), 148.9, 149.1, 149.2, 158.3 (breit), 159.0 (breit).

Nach 10 d Stehen bei RT in CDCl<sub>3</sub>:

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 3.1 (war nach 4d groß), 3.9, 4.2 (sehr klein), 15.1 (klein, breit), 17.4 (klein, breit), 20.1, 20.2, 21.2, 22.5, 32.0, 35.4, 35.7, 88.0, 122.9, 123.2, 123.7, 131.3, 131.6, 132.7, 133.7,

133.9, 134.4, 135.6, 138.8, 139.2, 140.3, 140.7 (breit), 144.8 (klein, breit), 149.2, 149.3, 151.1 (scharf, klein), 157.8.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -20 °C):  $\delta$  = 3.8, 4.2, 17.1, 18.9, 19.8, 20.0, 20.4, 20.9, 21.1, 22.3, 23.4, 32.0, 33.1 (klein, breit), 35.4, 88.0, 123.8, 131.3, 131.6, 131.8, 132.6, 133.6, 133.8, 134.2, 135.6, 138.9, 139.0, 140.3, 140.9, 145.1, 149.3, 157.6 (breit), 158.2 (breit).

<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 23 °C):  $\delta$  = -0.08, 0.18, 0.21, 1.24, 1.38, 1.41, 1.45, 2.06, 2.17, 2.25, 2.35, 2.38, 2.67 (1 H, klein), 7.02, 7.27, 7.34, 7.53.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 3.6 (q, SiMe<sub>3</sub>), 4.2 (q), 16.7 (q), 19.1 (q, breit, J(C-H) = 110 Hz), 19.5, 19.7, 20.7, 20.8, 21.7, 23.1 (je q), 31.9 (q), 33.0, 35.3 (s), 88.0 (s, breit), 122.8, 123.7 (d, J(C-H) = 158 Hz), 131.1 (s), 131.3 (s), 131.5 (d), 132.5 (d), 133.5 (s), 133.6 (s), 133.8 (s), 134.0 (s), 135.5 (d), 138.7 (s), 139.0 (s), 140.2 (s), 141.2 (s, breit), 145.4 (s, breit), 149.4 (s), 157.3 (s, breit), 158.6 (s, breit).

Nach 13 d Stehen in CDCl<sub>3</sub> bei RT:

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 69, 35 (Hochfeldschulter).

## 12 Daten der Röntgenstrukturanalysen

### 12.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiens **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**

Tabelle zur Strukturbestimmung von **3a-2K<sup>+</sup>·2Toluol**.

#### Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßig, gelb
Abmessungen	0.50 x 0.30 x 0.20 mm
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1), Z = 4
Gitterkonstanten	a = 1295.0(1) pm b = 1767.9(1) pm c = 2372.2(1) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\chi = 90^\circ$
Zellvolumen	5.4308(6) nm <sup>3</sup>
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>77</sub> B <sub>3</sub> K <sub>2</sub> NSi <sub>4</sub>
Molmasse	891.10
Röntgendichte (berechnet)	1.090 mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.603 mm <sup>-1</sup>

#### Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	CuK <sub><math>\alpha</math></sub> Ga (154.178 pm)
Meßtemperatur	213(2) K
Gemessener Bereich	3.12 to 68.00j
Indexbereich	-15 <= h <= 0 -21 <= k <= 21 -28 <= l <= 28
Meßzeit pro Reflex	
Scanmodus	Gw-scans
Scanwinkel/breite	
Kontrollreflexe	2, 0

Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1993)

**Auswertung:**

Anzahl gemessener Reflexe	20119
davon symmetrieunabhängige	9908 [R(int) = 0.0551]
davon beobachtete	7785 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
davon verwendete	9908
Extinktionskoeffizient	0.00098(8)
Absorptionskorrektur	None
Flack-Parameter (Absolutstruktur)	0.003(11)
F(000)	1924
Größtes Maximum und -Minimum	330 und -290 e.nm <sup>-3</sup>
Lösungsweg	Direct methods/difference electron density map / H-Atome: calculated positions
Verfeinerungsmethode	Full-matrix Verfeinerung an F <sup>2</sup>
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Restraints / Parameter	9908 / 0 / 552
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o) + (0.0609P)^2 + 1.2340P]$ ; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.020
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1162
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1275

Tabelle 24. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-4</sup>). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	0.9162(2)	0.48732(14)	-0.18198(11)	0.0380(6)
C(20)	0.5712(3)	0.60726(17)	-0.10351(15)	0.0411(8)
B(1)	0.6434(3)	0.45116(19)	-0.12968(16)	0.0351(8)

Si(3)	0.97308(8)	0.48271(5)	-0.24745(4)	0.0483(3)
C(25)	0.4757(3)	0.63109(17)	-0.12831(16)	0.0459(9)
B(2)	0.6481(3)	0.55154(19)	-0.13518(15)	0.0348(8)
B(3)	0.7984(3)	0.49133(18)	-0.17467(14)	0.0308(7)
C(24)	0.4066(3)	0.67553(19)	-0.0988(2)	0.0569(11)
C(40)	0.9320(3)	0.5374(3)	-0.06386(17)	0.0738(14)
Si(1)	0.74579(8)	0.31848(4)	-0.17453(4)	0.0455(3)
C(23)	0.4283(4)	0.6961(2)	-0.0434(2)	0.0629(12)
C(35)	0.7830(4)	0.6751(2)	-0.27289(17)	0.0737(14)
Si(2)	0.77903(8)	0.66331(4)	-0.19366(4)	0.0422(2)
C(22)	0.5193(4)	0.6742(2)	-0.01705(18)	0.0576(11)
C(26)	0.6922(4)	0.6107(3)	-0.01957(18)	0.0704(13)
Si(4)	0.98992(8)	0.48106(7)	-0.12142(4)	0.0509(3)
C(21)	0.5899(3)	0.63062(18)	-0.04706(16)	0.0475(9)
C(29)	0.4552(3)	0.6090(2)	-0.18888(18)	0.0623(11)
C(10)	0.5653(3)	0.40417(16)	-0.09060(14)	0.0360(7)
C(15)	0.4665(3)	0.38240(17)	-0.10937(15)	0.0414(8)
C(14)	0.3968(3)	0.34377(18)	-0.07476(17)	0.0469(9)
C(13)	0.4259(3)	0.32817(18)	-0.01933(18)	0.0524(10)
C(12)	0.5217(3)	0.34897(18)	0.00159(16)	0.0468(9)
C(11)	0.5914(3)	0.38648(17)	-0.03400(15)	0.0412(8)
C(28)	0.3075(4)	0.7048(3)	-0.1261(2)	0.0801(15)
C(36)	0.8713(4)	0.4635(3)	-0.30176(16)	0.0689(13)
C(2)	0.7388(3)	0.56898(15)	-0.17164(13)	0.0350(7)
C(1)	0.7312(3)	0.41972(16)	-0.16415(13)	0.0367(7)
C(31)	0.6354(5)	0.2797(2)	-0.2172(2)	0.0835(16)
C(18)	0.2920(3)	0.3197(2)	-0.0948(2)	0.0719(13)
C(19)	0.4328(3)	0.4004(2)	-0.17007(17)	0.0609(11)
C(37)	1.0400(4)	0.5718(2)	-0.26989(18)	0.0673(13)
C(17)	0.5510(4)	0.3299(3)	0.06177(18)	0.0701(13)
C(32)	0.8643(4)	0.2848(2)	-0.2129(2)	0.0906(19)
C(16)	0.6977(3)	0.4055(2)	-0.01208(17)	0.0612(11)
C(27)	0.5388(4)	0.6973(3)	0.04419(19)	0.0806(16)

C(34)	0.6866(4)	0.7409(2)	-0.1722(2)	0.0764(15)
C(38)	1.0748(4)	0.4064(2)	-0.2529(2)	0.0734(14)
C(33)	0.9072(4)	0.6951(2)	-0.16722(19)	0.0705(13)
C(41)	1.0040(4)	0.3829(3)	-0.0943(2)	0.0806(16)
C(30)	0.7417(4)	0.2580(2)	-0.1097(2)	0.0686(13)
K(2)	0.41494(7)	0.51372(4)	-0.03325(3)	0.0511(2)
K(1)	0.63493(7)	0.49104(6)	-0.26264(3)	0.0596(2)
C(60)	0.2158(3)	0.5803(2)	0.04187(16)	0.0528(10)
C(61)	0.3006(3)	0.5891(2)	0.07699(17)	0.0566(10)
C(63)	0.3208(3)	0.4547(2)	0.08378(17)	0.0560(10)
C(64)	0.2356(3)	0.4453(2)	0.04926(16)	0.0534(10)
C(65)	0.1860(3)	0.5067(2)	0.02852(16)	0.0533(9)
C(39)	1.1238(3)	0.5187(3)	-0.1325(2)	0.0721(12)
C(62)	0.3521(3)	0.5261(2)	0.09751(17)	0.0618(11)
C(50)	0.5265(4)	0.5559(3)	-0.3786(2)	0.0738(14)
C(55)	0.5866(4)	0.4994(3)	-0.39865(19)	0.0835(15)
C(66)	0.1581(4)	0.6475(2)	0.0193(2)	0.0741(14)
C(54)	0.5670(7)	0.4258(4)	-0.3849(3)	0.116(3)
C(53)	0.4859(8)	0.4114(5)	-0.3516(3)	0.143(4)
C(52)	0.4239(6)	0.4640(7)	-0.3283(3)	0.152(5)
C(51)	0.4456(5)	0.5385(5)	-0.3436(2)	0.105(2)
C(56)	0.5432(7)	0.6361(4)	-0.3956(3)	0.154(3)

## 12.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse des Borenats $7a\text{-Li}^+\cdot 3\text{THF}\cdot \text{Et}_2\text{O}$

Tabelle zur Strukturbestimmung von  $7a\text{-Li}^+\cdot 3\text{THF}\cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

### Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Quader, hellgelb, durchscheinend
Abmessungen	0.40 x 0.20 x 0.20 mm
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1), Z = 4
Gitterkonstanten	a = 1179.6(1) pm
	b = 1931.3(1) pm



	$c = 2193.7(5) \text{ pm}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$
	$\chi = 90^\circ$
Zellvolumen	$4.9974(12) \text{ nm}^3$
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{B}_3\text{LiO}_4\text{Si}_2$
Molmasse	768.63
Röntgendichte (berechnet)	$1.022 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.904 \text{ mm}^{-1}$

**Datensammlung:**

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	$\text{CuK}\alpha$ (154.178 pm)
Meßtemperatur	213(2)K
Gemessener Bereich	3.05 to 59.98j
Indexbereich	$0 \leq h \leq 13$ $0 \leq k \leq 22$ $-25 \leq l \leq 0$
Meßzeit pro Reflex	
Scanmodus	&Gw-&GQ-scans
Scanwinkel/breite	
Kontrollreflexe	2, 0
Meßsoftware	CAD4EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms,1993)

**Auswertung:**

Anzahl gemessener Reflexe	4148
davon symmetrieunabhängige	4148 [R(int)=0.0000]
davon beobachtete	2331 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
davon verwendete	4148
Absorptionskorrektur	None
Flack-Parameter(Absolutstruktur)	-0.03(8)
F(000)	1688

Größtse-Maximumund-Minimum	224 und -172e.nm <sup>-3</sup>
Lösungsweg	Direct methods / difference electron density map / H-Atome: difmap
Verfeinerungsmethode	Full-matrix Verfeinerung an F <sup>2</sup>
BenutzteProgramme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Restraints / Parameter	4148/0/539
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.015
EndgültigeR-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0710, wR2 = 0.1806
R-Werte (sämtlicheDaten)	R1 = 0.1347, wR2 = 0.2257

Tabelle 25. Atomkoordinaten und equivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-4</sup>). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Li	-0.3468(12)	1.0184(7)	1.0772(6)	0.069(4)
Si(1)	-0.16243(19)	1.62700(12)	1.15729(12)	0.0694(7)
Si(2)	-0.1811(2)	1.35851(13)	1.21390(12)	0.0832(8)
B(1)	-0.2129(7)	1.4763(5)	1.1291(4)	0.061(2)
B(2)	-0.3309(8)	1.4335(4)	1.1185(4)	0.052(2)
B(3)	-0.3244(7)	1.5185(5)	1.1015(4)	0.055(2)
O(1)	-0.2109(5)	1.0154(4)	1.1224(3)	0.0897(19)
O(2)	-0.4141(6)	0.9272(3)	1.0810(3)	0.100(2)
O(3)	-0.4512(5)	1.0855(3)	1.1168(3)	0.093(2)
O(4)	-0.3261(6)	1.0394(3)	0.9937(3)	0.0906(19)
C(1)	-0.2088(6)	1.3982(4)	1.1397(4)	0.060(2)
C(2)	-0.1930(6)	1.5522(4)	1.1095(3)	0.0569(19)
C(3)	-0.4390(7)	1.3877(4)	1.1064(4)	0.064(2)
C(4)	-0.4516(8)	1.3555(4)	1.0484(5)	0.079(3)
C(5)	-0.5413(10)	1.3105(5)	1.0362(7)	0.098(4)
C(6)	-0.6194(11)	1.2991(5)	1.0826(9)	0.130(6)
C(7)	-0.6106(9)	1.3280(6)	1.1383(8)	0.111(4)
C(8)	-0.5199(7)	1.3724(5)	1.1512(6)	0.083(3)
C(9)	-0.4223(6)	1.5643(4)	1.0744(3)	0.0545(19)

C(10)	-0.5077(6)	1.5942(4)	1.1108(4)	0.060(2)
C(11)	-0.5867(6)	1.6398(4)	1.0858(4)	0.070(2)
C(12)	-0.5807(8)	1.6557(4)	1.0245(5)	0.073(2)
C(13)	-0.4984(8)	1.6291(4)	0.9875(4)	0.069(2)
C(14)	-0.4198(7)	1.5832(4)	1.0129(3)	0.0559(19)
C(17)	-0.3612(10)	1.3661(5)	0.9995(5)	0.098(3)
C(18)	-0.5546(14)	1.2726(7)	0.9761(7)	0.151(6)
C(19)	-0.6976(12)	1.3094(7)	1.1860(9)	0.165(7)
C(20)	-0.5081(11)	1.4039(7)	1.2147(6)	0.109(4)
C(21)	-0.5089(9)	1.5813(6)	1.1802(4)	0.088(3)
C(22)	-0.6753(9)	1.6750(6)	1.1268(6)	0.106(4)
C(23)	-0.4940(12)	1.6514(7)	0.9218(5)	0.111(4)
C(24)	-0.3277(8)	1.5561(4)	0.9720(4)	0.077(2)
C(25)	-0.1046(8)	1.0387(6)	1.1010(5)	0.101(3)
C(28)	-0.2099(12)	0.9990(11)	1.1863(6)	0.172(7)
C(36)	-0.5538(10)	1.0652(7)	1.1478(6)	0.123(4)
C(37)	-0.2302(8)	1.0215(5)	0.9550(4)	0.084(3)
C(38)	-0.2812(9)	1.0105(7)	0.8939(5)	0.112(4)
C(63)	-0.2182(13)	1.4195(7)	1.2801(5)	0.132(5)
C(51)	-0.2405(11)	1.7054(5)	1.1302(7)	0.118(4)
C(52)	-0.0053(8)	1.6491(6)	1.1557(6)	0.098(3)
C(53)	-0.2069(11)	1.6137(7)	1.2384(5)	0.108(4)
C(61)	-0.0321(12)	1.3307(10)	1.2185(9)	0.183(8)
C(62)	-0.2590(16)	1.2755(7)	1.2253(8)	0.150(5)
C(35)	-0.6522(10)	1.0798(8)	1.1122(6)	0.144(5)
C(40)	-0.4152(13)	1.0645(10)	0.9540(7)	0.188(7)
C(26)	-0.0426(14)	1.0601(12)	1.1556(8)	0.202(9)
C(39)	-0.3862(11)	1.0490(9)	0.8939(6)	0.138(5)
C(27)	-0.115(2)	1.0338(14)	1.2091(8)	0.246(11)
C(34)	-0.3320(12)	1.1811(5)	1.0879(6)	0.135(5)
C(33)	-0.4327(12)	1.1585(6)	1.1215(8)	0.153(6)
C129a	-0.3593	0.8678	1.0915	0.164(14)
C31a	-0.5417	0.8379	1.0562	0.44(8)

C132a	-0.5345	0.9023	1.0931	0.26(3)
C30a	-0.4217	0.8089	1.0416	0.133(10)
C230b	-0.4952	0.8288	1.1029	0.121(11)
C232b	-0.4268	0.8925	1.0137	0.186(19)
C229b	-0.4037	0.8770	1.1288	0.90(17)
C231b	-0.5252	0.8398	1.0369	0.120(11)

### 12.3 Daten der Röntgenstrukturanalyse des Chloro-triboracyclopentans **5c**

Tabelle zur Strukturbestimmung des Chloro-triboracyclopentans **5c**.

#### Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Quader, gelblich, durchscheinend
Abmessungen	0.40 x 0.30 x 0.30 mm
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	P-1, Z= 2
Gitterkonstanten	a = 888.3(1) pm b = 1028.8(17) pm c = 1802(4) pm $\alpha = 74.40(19)^\circ$ $\beta = 85.93(16)^\circ$ $\chi = 72.60(13)^\circ$
Zellvolumen	1.513(4) nm <sup>3</sup>
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> B <sub>3</sub> ClSi <sub>2</sub>
Molmasse	506.71
Röntgendichte (berechnet)	1.112 mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.963 mm <sup>-1</sup>

#### Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	CuK <sub><math>\alpha</math></sub> (154.178 pm)
Meßtemperatur	213(2) K
Gemessener Bereich	2.55 to 70.01°
Indexbereich	-10 <= h <= 10

	$0 \leq k \leq 12$
	$-21 \leq l \leq 21$
Meßzeit pro Reflex	
Scanmodus	Omega-theta-scans
Scanwinkel/breite	
Kontrollreflexe	2, 120
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1993)

**Auswertung:**

Anzahl gemessener Reflexe	6057
davon symmetrieunabh_ngige	5708 [R(int) = 0.0417]
davon beobachtete	5322 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
davon verwendete	5708
Extinktionskoeffizient	0.0033(5)
Absorptionskorrektur	None
F(000)	548
Größtes Maximum und -Minimum	301 und -284 nm <sup>-3</sup>
Lösungsweg	direct / difmap / H-Atome: difmap
Verfeinerungsmethode	Full-matrix Verfeinerung an F <sup>2</sup>
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)
Daten / Restraints / Parameter	5708 / 0 / 464
Gewichtungsschema	calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0715P)^2 + 0.5322P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.042
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1142
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1165

Tabelle 26. Atomkoordinaten und equivalent isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-4</sup>). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

B(1)	0.9516(2)	0.16450(18)	0.11668(10)	0.0322(4)
B(2)	0.91750(18)	0.15294(17)	0.25501(9)	0.0275(3)
B(3)	0.87821(18)	0.01307(18)	0.22890(9)	0.0274(3)
Cl(1)	1.07263(6)	0.17261(5)	0.03301(3)	0.05359(16)
Si(1)	0.85407(6)	0.44747(4)	0.15178(2)	0.03651(14)
Si(2)	0.65126(5)	0.12277(5)	0.09269(2)	0.03783(14)
C(1)	0.95849(19)	0.24755(16)	0.17609(9)	0.0321(3)
C(2)	0.85587(19)	0.05595(16)	0.13875(9)	0.0319(3)
C(3)	0.93784(17)	0.16889(14)	0.33819(8)	0.0268(3)
C(4)	1.08584(17)	0.16037(15)	0.36730(9)	0.0290(3)
C(5)	1.09991(18)	0.16765(15)	0.44298(9)	0.0307(3)
C(6)	0.9666(2)	0.18810(16)	0.48832(9)	0.0339(3)
C(7)	0.81906(19)	0.20030(15)	0.46110(9)	0.0320(3)
C(8)	0.80545(17)	0.18775(15)	0.38671(9)	0.0285(3)
C(9)	1.2326(2)	0.1404(2)	0.31890(11)	0.0430(4)
C(10)	1.2559(2)	0.1559(2)	0.47629(11)	0.0422(4)
C(11)	0.6768(2)	0.2300(2)	0.51178(12)	0.0457(4)
C(12)	0.64554(19)	0.1996(2)	0.35694(10)	0.0383(4)
C(13)	0.91971(17)	-0.14485(15)	0.27952(8)	0.0273(3)
C(14)	1.07909(17)	-0.22730(16)	0.28586(9)	0.0305(3)
C(15)	1.12308(18)	-0.36607(16)	0.33219(10)	0.0347(3)
C(16)	1.0071(2)	-0.42148(16)	0.37171(10)	0.0365(4)
C(17)	0.84906(19)	-0.34424(16)	0.36621(9)	0.0323(3)
C(18)	0.80472(17)	-0.20510(15)	0.31965(8)	0.0283(3)
C(19)	1.2040(2)	-0.1666(2)	0.24128(13)	0.0447(4)
C(20)	1.2927(2)	-0.4578(2)	0.33874(15)	0.0532(5)
C(21)	0.7288(2)	-0.4113(2)	0.41035(12)	0.0439(4)
C(22)	0.63282(19)	-0.12082(19)	0.31275(10)	0.0362(4)
C(23)	0.6864(3)	0.4985(2)	0.21660(14)	0.0622(6)
C(24)	1.0050(4)	0.5330(3)	0.16390(15)	0.0614(6)
C(25)	0.7782(3)	0.5129(2)	0.05008(11)	0.0453(4)
C(26)	0.5059(2)	0.2517(3)	0.13746(13)	0.0528(5)
C(27)	0.6668(3)	0.2069(2)	-0.01232(11)	0.0488(4)

C(28)	0.5818(3)	-0.0350(3)	0.10273(13)	0.0584(6)
-------	-----------	------------	-------------	-----------

### 13 Literatur

- [1] R. Müller, Diplomarbeit, Universität Marburg **1988**.
- [2] C. Wieczorek, Dissertation, Universität Marburg **1990**.
- [3] M. Unverzagt, Diplomarbeit, Universität Marburg **1995**.
- [4] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567-1569.
- [5] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363; A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *ibid.* **1995**, *117*, 11027-11028 zit. Lit.; R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211-1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121; neuere Übersicht: M. Regitz, *ibid.* **1996**, *108*, 791-794 und **1996**, *35*, 725-728.
- [6] G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *114*, 4925-4930.
- [7] M. Krempp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629-3630; das hier beschriebene B<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>-</sup> ist aus unserer Sicht das einfachste Borylborenat.
- [8] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987-3992; M. Wagner, N. J. R. van E. Hommes, H. Nöth, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1995**, *34*, 607-614.
- [9] R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1974-1978; R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446-452.
- [10] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210-214; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 177-207.
- [11] a) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 520-521, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 512;  
b) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *ebenda* **1985**, *97*, 317-318 und **1985**, *24*, 317-318;  
c) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Bläser, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2715-2724.
- [12] M. Menzel, C. Wieczorek, S. Mehle, J. Allwohn, H.-J. Winkler, M. Unverzagt, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, S. Berger, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 728-731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 657-660.
- [13] S. Mehle, Dissertation, Universität Marburg **1993**.



- [14] H. J. Winkler, Dissertation, Universität Marburg **1996**.
- [15] Relative Energien entsprechen MP2(fc)/6-31+G\* + 0.93 ZPE Daten. Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden mit Gaussian 94 durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challcombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blinkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA. **1995**.
- [16] GIAO-MP2: J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629-3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert (ACESII, ein ab-initio-Programmsystem: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, FL, **1991**, **1992**). Die Abkürzung tzpdz steht für Triple-Zeta-Plus-Polarization-Basisätze für Schweratome und Double-Zeta für Wasserstoff: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [17] P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332-335, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337.
- [18] Ein Gallacyclopentadien mit einer langen Einfachbindung zwischen kurzen C-C-Doppelbindungen haben beschrieben: A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1429-1431, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1370.
- [19] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209-218.
- [20] W. Kutzelnigg, *Israel. J. Chem.* **1980**, *19*, 193-200; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919-1933; W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165-262.
- [21] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [22] A. Pasquarello, M. Schlüter, R. C. Haddon, *Science* **1992**, *257*, 1660-1661.
- [23] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [24] M. Pilz, Dissertation, Universität Marburg **1990**.

- [25] D. Schweikart. Dissertation, Universität Marburg **1995**.
- [26] T. Ablelom, geplante Dissertation, Universität Marburg **1997**.
- [27] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1991**.
- [28] *Organikum*, Autorenkollektiv, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin **1990**.
- [29] J. Allwohn, Dissertation, Universität Marburg **1991**.
- [30] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B.G. Teubner-Verlag Stuttgart **1988**.
- [31] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag Stuttgart **1991**.
- [32] A. E. Reed, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [33] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034-1058, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985-1009.
- [34] A. Berndt, D. Steiner, D. Schweikart, C. Balzereit, M. Menzel, H.-J. Winkler, S. Mehle, M. Unverzagt, T. Happel, *Advances in Boron Chemistry*, im Druck.
- [35] V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 91-99; V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898-5909; V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3294-3295.
- [36] F. J. M. van de Ven, *Multi-Dimensional NMR in Liquids. Basic Principles and Experimental Methods..* VCH, New York **1995**.
- [37] H. Sakurai, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1431-1438.
- [38] Vgl. z. B. die Abstände in Schema 4 bzw. die Wiberg Bond Indices: B1-B2: 0.789, B2-B3: 1.000, B1-C1: 0.945, B2-C1: 0.829, B2-H: 0.946.
- [39] D. Bromm, U. Seebold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2645-2649.
- [40] G. Subramanian, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9988-9989.
- [41] W. Maringgele, H. Knop, D. Bromm, A. Meller, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1807.
- [42] P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9988-9989.
- [43] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.

- [44] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter **1995**.
- [45] M. Menzel, Dissertation, Universität Marburg **1994**.
- [46] D. Schweikart, Dissertation, Universität Marburg, **1995**.
- [47] M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 368-370; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 327-329.
- [48] G. Subramanian, P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [49] K. Sorger, P. v. R. Schleyer, *Theochem* **1995**, *338*, 317-346.
- [50] S. Fau, G. Frenking, *Theochem* **1995**, *338*, 117-130.
- [51] M. Pilz, Diplomarbeit, Universität Marburg **1988**.
- [52] H. Lux, *Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse*, 8. Auflage J. F. Bergmann Verlag München **1988**.
- [53] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 961-963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 961-963. J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1084-1085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1032-1033.
- [54] R. Hunold, Dissertation Universität Marburg **1988**.
- [55] P. D. Bartlett, E. B. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2804.
- [56] G. W. Erickson, J. L. Fry, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 462-464.

## 14 Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom 15. Februar 1995 bis 13. Juni 1997 unter der Anleitung von Prof. Dr. A. Berndt im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Sie wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung vieler Personen, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Mein Dank gilt...

...Herrn Prof. Dr. A. Berndt für das interessante Thema, der engagierten fachlichen Betreuung und seinen wertvollen Anregungen.

...Herrn Prof. Dr. H. Perst für die Durchsicht als Zweitgutachter dieser Arbeit.

...den Herren Prof. Dr. S. Berger, A. Mbonimana und G. Häde für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren.

...allen Mitarbeitern der Röntgenabteilung, insbesondere Frau G. Geisseler für die zahlreichen Meßversuche und Herrn Prof. Dr. W. Massa für seine Hilfe.

...Herrn Dr. Matthias Hofmann und Dr. Govindan Subramanian aus dem Arbeitskreis Schleyer in Erlangen für die zahlreichen Rechnungen.

...Herrn G. Bösherz für die schnellen Anfertigungen meiner zahlreichen Sonderwünsche.

...den Praktikantinnen und Praktikanten des Grund- und Fortgeschrittenen-Praktikums für die Anfertigung meiner Vorstufen und die oftmals kurzweiligen Unterhaltungen.

...allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern des Arbeitskreises 40, namentlich: Claudia Kybart, Christian Balzereit, Dieter Schweikart, Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Matthias Menzel, Tesfay Ablelom, Thorsten Happel, David Scheschkewitz, Matthias Kuhn, Yüksel Sahin und Giso Pfütze.